

Entwicklung einer Methode zur in-situ Flugzeit-massenspektrometrischen Untersuchung des Hochtemperatur-Wachstums von Siliziumkarbid

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau
und Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen zur
Erlangung des akademischen Grades
eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Erdal Akyildiz

aus

Duisburg

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Markus Winterer

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Burak Atakan

Tag der mündlichen Prüfung: 06.07.2015

Das Einzige, was bleibt, ist die Erinnerung!

Gewidmet meinem
Vater Hıdır Akyıldız
und
Dr. Dorothée Dorner.

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war der Aufbau mit anschließendem Testbetrieb eines Reaktor-Analyse-Systems zur Herstellung und Untersuchung des Wachstums von SiC-Einkristallen. Die Apparatur besteht aus einem industriell ausgelegten Hochtemperatur-CVD- (HTCVD-) Reaktor und einem Flugzeit-Massenspektrometer (TOF). Mit dem Aufbau ist es möglich, alle am beteiligten Prozess beteiligten Spezies ohne vorherige Kenntnis der Gaszusammensetzung simultan nachzuweisen. Die am Prozess beteiligten Spezies sind bisher kaum bekannt, obwohl nur bei eindeutiger Identifizierung der reagierenden Gasphasenspezies eine Modellvorstellung über den Ablauf der Reaktionen entwickelt werden kann. Ein solches Modell würde eine wissensbasierte Steuerung des Prozesses ermöglichen. Der Vorteil des HTCVD-Prozesses im Vergleich zu herkömmlichen CVD-Prozessen ist die höhere Temperatur, durch die eine Verringerung der Wachstumsrate durch homogene Gasphasenkeimbildung umgangen wird.

Für die Untersuchung wurden in dieser Arbeit alle Komponenten der HTCVD-Massenspektrometrie konstruiert, aufgebaut und in das Gesamtsystem integriert. Die Entwicklung geeigneter Untersuchungsprotokolle und die Datenauswertung waren ebenfalls wesentliche Arbeitspunkte. Zunächst wurden erste „Proof of Principle“-Experimente durchgeführt. In der ersten Versuchsreihe wurden die Präkursoren bei konstanter Temperatur in den heißen Reaktor eingeleitet und die Partikelbildung beobachtet. In einer zweiten Versuchsreihe wurden die Präkursoren in den kalten Reaktor eingeleitet und die Zersetzung als Funktion der Temperatur beobachtet. In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Druck bei konstanter Gaszusammensetzung und Temperatur variiert und der Einfluss auf die Größe der detektierten Spezies beobachtet. Es zeigte sich, dass in den ersten beiden Versuchsreihen die gleichen Spezies beobachtet wurden. Bei höheren Drücken wurden größere Massen detektiert. Verbesserungspotenzial besteht hinsichtlich der Probenahmedüse. Sie setzt sich durch die Partikelbildung im Reaktor zu. Eine mögliche Lösung des Problems besteht darin, den Prozess bei höheren Temperaturen durchzuführen, da die Partikel dann vor dem Erreichen der Düse sublimieren.

Die Ergebnisse der ersten Messungen belegen eindeutig, dass das Gesamtsystem vollständig funktionstüchtig und prinzipiell geeignet ist, den HTCVD-Prozess in-situ zu untersuchen. Es steht für weitere systematische Untersuchungen zur Verfügung. Weiterhin belegen die ersten Messungen, dass kleine SiC-Gasphasenspezies am Prozess des Kristallwachstums beteiligt sind.

Abstract

The objectives of this work were the development and operational tests of a reactor and analysis system for synthesizing and studying the growth of SiC-crystals. The apparatus consists of an industrially designed high-temperature CVD reactor (HT-CVD) reactor and a time-of-flight mass spectrometer (TOF). With this setup, it is possible to detect all species simultaneously, which contribute to the growth process without any prior knowledge of the gas composition. Even though the species that are involved in the growth processes are mostly unknown, only unambiguous identification of the reacting gas phase species, allows the development of a model describing the process. Such a model would allow a knowledge-based control of the process.

The advantage of the HTCVD process compared to conventional CVD processes is the higher temperature that prevents the reduction of the growth rate by homogeneous gas phase nucleation. The design, building and integration of all essential components were integral parts of this work. In addition, appropriate study protocols and data analysis routines were developed.

Proof-of-principle experiments were carried out. In the first series of experiments, the precursors are introduced at a constant temperature into the hot reactor and the particle formation is observed. In the second series of experiments, the precursors are fed into the cold reactor and the precursor decomposition as a function of the temperature is observed. In another series of experiments, the pressure was varied at a constant temperature and gas composition and the influence of pressure on the size of the detected species is observed. In the first two experiments the same species are observed. At high pressures, larger masses are detected.

The experimental observation of the process is limited by blockage of the sampling nozzle that transfers gas from the reactor to the mass spectrometer due to particle formation. One of the ways to overcome this problem is to perform the process at higher temperatures than in the initial experiments where the particles will sublime before reaching the nozzle. The results of the first measurements demonstrate that the complete system is fully functional and is in principle suitable for the in-situ investigation of the HTCVD process. Further systematic investigations on the growth process can be carried out building on the initial results. Furthermore, the initial experiments indicate that small SiC gas phase species are involved in the process of crystal growth.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation und Aufgabenstellung	2
1.2	Stand der Technik	3
2	Struktur und Eigenschaften von Siliziumkarbid	7
2.1	Phasendiagramm und Kristallmodifikationen	7
2.2	Kristalldefekte	9
2.3	Elektronische und physikalische Eigenschaften des Siliziumkarbids	12
2.4	Bauelemente und Anwendungen	15
3	Verfahren zur Siliziumkarbid-Herstellung	17
3.1	Acheson-Verfahren	17
3.2	Lely-Verfahren	18
3.3	Modifiziertes Lely-Verfahren	20
3.4	Chemical Vapor Deposition (CVD)	21
3.4.1	High Temperature Chemical Vapor Deposition (HTCVD) . . .	27
3.5	Chemical Vapor Synthesis (CVS)	28
4	Theoretische Grundlagen	31
4.1	Komponenten eines Flugzeitmassenspektrometers	31
4.2	Grundlagen der Flugzeitmassenspektrometrie	32
4.3	Begründung für die Auswahl der Analysemethode	36
4.4	Grundlagen der Molekularstrahlerzeugung	36
4.5	Ionisationsmethode	39
4.5.1	Laserionisation	40
4.6	Detektionsmethode	40

5	In-situ Untersuchung des SiC-HTCVD-Wachstumsprozesses	43
5.1	Aufbau und Betrieb des SiC-HTCVD-Wachstumsreaktors	45
5.1.1	Temperaturprofil des HTCVD-Reaktors	52
5.2	Aufbau und Funktionsweise des Flugzeitmassenspektrometers	55
5.2.1	Molekularstrahlprobenahme	57
5.2.2	Charakteristiken des eingesetzten Flugzeitmassenspektrometers	58
5.3	Beschreibung des Versuchsaufbaus	60
5.3.1	Beschreibung des Verbindungsflansches	60
5.3.2	Kopplung von HTCVD-Reaktor und Massenspektrometer	60
5.3.3	Beschreibung des gepulsten Systems zur Molekularstrahl- erzeugung	67
5.3.4	Funktionstest des Zerhackersystems	74
5.4	Synchronisation des Gesamtsystems	81
6	Massenspektrometrische Untersuchung der SiC-Synthese	83
6.1	Voruntersuchung	83
6.2	Massenspektrometrische Untersuchung der SiC-Synthese	88
6.2.1	Charakterisierung der Präkursoren	89
6.2.2	Einfluss der Laserionisation auf die SiC-Massenspektren	92
6.2.3	Untersuchung der Gasphase als Funktion des Absolut-Druckes	96
6.2.4	Untersuchung der Gasphase als Funktion der Temperatur	99
6.2.5	Untersuchung der Gasphase bei konstanter Temperatur	107
7	Zusammenfassung und Ausblick	117
8	Anhang	123
	Literaturverzeichnis	171

1. Einleitung

Siliziumkarbid (SiC) ist aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften, wie z. B. die Größe der Bandlücke, Durchbruchfeldstärke, Wärmeleitfähigkeit und weitere Eigenschaften (siehe Kapitel 2), und seiner chemischen Beständigkeit als Hochtemperaturhalbleiter ein hochinteressantes Material für die Hochtemperatur-, die Hochleistungs- und die Optoelektronik. Elektronische Hochleistungsbauelemente aus SiC bieten ein außerordentliches Einsparpotenzial im Bereich elektrischer Energietechnik. Dies beruht auf der großen Bandlücke des SiC ($E_g = 2,39 - 3,26$ eV abhängig von der Kristallstruktur), die dafür sorgt, dass keine Kriechströme bei Raumtemperatur auftreten, wie sie in Bauelementen aus Silizium (Si) beobachtet werden, dessen Bandlücke nur 1,12 eV beträgt. SiC-Hochleistungsbauelemente ermöglichen aufgrund ihrer besonderen Materialeigenschaften eine sehr zuverlässige und verlustarme Übertragung, Umformung und Steuerung auf allen Stufen der elektrischen Energieversorgung (Umrichter, Wechselrichter, schnelle Schalter, Netzteile, Antriebssteuerungen etc.). Wird ein Bauelement aus dem gängigsten Halbleitermaterial Si mit SiC im Hinblick auf die Funktionalität unter Temperatureinwirkung verglichen, so kann das Halbleiterbauelement aus Si bis maximal 150 °C eingesetzt werden, das Bauelement aus SiC ist jedoch bis zu Temperaturen von 600 °C einsetzbar [1]. Wichtige Voraussetzung für einen erfolgreichen Einsatz in den genannten Anwendungsfeldern ist die Bereitstellung von großen, defektfreien SiC-Einkristallen.

Derzeit wird der größte Teil des SiC, das kommerziell erhältlich ist, mit Hilfe des modifizierten Lely-Verfahrens hergestellt. In diesem Verfahren wird SiC-Pulver höchster Reinheit in einen topfförmigen Graphittiegel eingebracht, der mit einem Graphitdeckel, auf dem ein SiC-Kristall (Keimkristall) befestigt ist, verschlossen wird. Nun wird der Suszeptor (Graphittiegel mit Graphitdeckel) induktiv erhitzt, sodass das Pulver sublimiert und sich auf dem Keimkristall niederschlägt und die Kristallstruktur des Kristalls annimmt. Zurzeit sind SiC-Wafer mit Durchmessern von bis zu 150 mm aus dem modifizierten Lely-Verfahren kommerziell erhältlich [2]. Bei diesem Verfahren wird ein hoher Anteil der Energie verwandt, um die Sublimation des SiC-Pulvers durchzuführen. Dieser Schritt wird im **High Temperature Chemical Vapor Deposition**-Prozess (HTCVD-) vermieden [4], da als Ausgangssubstanzen gasförmige Präkursoren (z. B. Silan SiH_4 und Propan C_3H_8) eingesetzt

werden. Diese liefern das für das SiC-Kristallwachstum benötigte Silizium Si und Kohlenstoff C. Kommerziell können aus diesem Verfahren SiC-Wafer mit Durchmessern von 100 mm erworben werden [5].

1.1 Motivation und Aufgabenstellung

Der große Nachteil des modifizierten Lely-Verfahrens ist, dass das Wachstum aufhört, wenn der Vorrat an SiC-Pulver aufgebraucht ist. Somit sind Kristalldurchmesser und Wachstumszeit begrenzt durch selektives Verdampfen von Si und der sich damit verändernden Zusammensetzung des wachsenden Kristalls. Des Weiteren ist es schwierig, den SiC-Kristall homogen zu dotieren. Der durch Kordina et al. [4] entwickelte HTCVD-Prozess ist ein kontinuierliches Verfahren, d. h. es können kontinuierlich Edukte eingebracht werden. Damit ist es prinzipiell möglich, SiC-Einkristalle in beliebiger Größe wachsen zu lassen, homogen zu dotieren und reinere Kristalle zu erhalten. Bis zum heutigen Tage ist allerdings nicht bekannt, welche Spezies am SiC-Wachstum während des HTCVD-Prozesses oder in den anderen Verfahren beteiligt sind. Massenspektrometrische in-situ Untersuchungen des HTCVD-Prozesses wurden bisher nicht durchgeführt. Diese können jedoch einen Hinweis liefern, welche Spezies zum Wachstum beitragen. Aufgrund der hohen Temperaturen im HTCVD-Prozess liegen derzeit keine in-situ Messungen zu diesem Prozess vor, sodass entsprechende Modellierungen des SiC-Kristallwachstums auf Vermutungen bzgl. der Wachstumspezies beruhen. Durch die in-situ Massenspektrometrie des HTCVD-Prozesses ist es möglich festzustellen, inwiefern atomare Spezies, molekulare Spezies oder Cluster und Partikel am Wachstumsprozess beteiligt sind. Darüber hinaus kann der Einfluss einer Temperaturerhöhung oder der Zugabe von Wasserstoff H_2 untersucht werden. Ebenso kann das Verhalten des Wachstums analysiert werden, wenn Argon statt Helium als Trägergas verwendet wird.

Zielsetzung dieser Arbeit war es, die Gasphasensynthese des Siliziumkarbids während des HTCVD-Prozesses am Wachstumsort in-situ zu untersuchen. Die Untersuchung der Wachstumsspezies erfolgte mit Hilfe eines Flugzeitmassenspektrometers (TOF engl. **T**ime **O**f **F**light), das speziell von der Firma Stefan Kaesdorf für diese Problemstellung entwickelt worden ist. Um dieses Vorhaben realisieren zu können, musste ein Verbindungselement konstruiert werden, das den HTCVD-Reaktor mit dem Flugzeitmassenspektrometer verbindet. Die Herausforderungen, die zu überwinden waren, bestanden zum einen darin, dass der Reaktor bei Temperaturen von $\approx 2200\text{ }^\circ\text{C}$ betrieben wird und das TOF bei Raumtemperatur arbeitet. Aus der heißen Gasphase musste eine Probe entnommen werden und in das TOF zur Analyse überführt werden. Das Verbindungselement erlaubt es, dass zwischen Reaktor

und TOF durch differenzielles Pumpen die Druckdifferenz von mehr als sieben Größenordnungen zwischen dem Arbeitsdruck des Reaktors und des TOFs trotz des Gasflusses aus dem Reaktor in das TOF aufrecht erhalten wird.

Der Reaktor wurde im Rahmen des Projektes BMW „Energie-effiziente Züchtung defektarmer Siliziumkarbid-Kristalle (SiC) für Halbleiterbauelemente“ (Projekt 0327376 B) konstruiert, aufgebaut und in Betrieb genommen. Um in-situ Massenspektren des HTCVD-Prozesses messen zu können, bestand zunächst die Aufgabe darin, die für den Aufbau notwendigen Teile zu konstruieren, das System zusammenzubauen und in Betrieb zu nehmen sowie „Proof of Principle“-Experimente durchzuführen. Die einzelnen Komponenten und ihre Funktionsweisen werden in Kapitel 5 genauer beschrieben.

1.2 Stand der Technik

Die erste in-situ Untersuchung, die zum SiC-Wachstum stattgefunden hat, erfolgte im modifizierten Lely-Prozess [11][12][13][14]. Dabei wurden nicht die Wachstumspezies charakterisiert, sondern es wurde das Kristallwachstum beobachtet. Dabei wurde das Verhalten der Defekte bzw. der Versetzungen während des Wachstumsvorgangs in Echtzeit untersucht. Dazu wurde der modifizierte Lely-Aufbau dahingehend verändert, dass der Sublimationsraum von unten mittels Röntgenstrahlen durchleuchtet wurde und das Kristallwachstum am Keimkristall beobachtet werden konnte (siehe Abbildung 1.1). Kato et al. [11] stellten fest, dass die Oberfläche des SiC-Keimkristalls Einfluss auf die im Kristall befindlichen Defekte, z. B. Versetzungen, haben bzw. aus diesen hervorgehen. Weist die Oberfläche Defekte auf, können sich diese in dem wachsenden Kristall fortsetzen.

Wellmann et al. [22][50][67] haben sich mit einem weiteren Aufbau des modifizierten Lely-Verfahrens beschäftigt. In diesem Aufbau (siehe Abbildung 1.2) ist der Sublimationsraum nicht verändert worden. Hauptaugenmerk der Arbeit waren laut Wellmann die Anwendung der in-situ Röntgen-Beobachtung zur Beschreibung des SiC-Sublimations-Kristallzüchtungsprozesses. Weiterhin stand unter anderem die Analyse der Vorgänge im SiC Quellenmaterial und dessen Einfluss auf den globalen Züchtungsprozess im Vordergrund. In der Arbeit [67] konnte gezeigt werden, dass die Vorgänge im Pulver keinen Einfluss auf die radialen Temperaturgradienten im SiC-Kristall nehmen, welche für Verspannungen und Versetzungen verantwortlich sind.

Weiterhin wurde festgestellt, dass zu Beginn der Sublimation des SiC-Pulvers ein erhöhter Si-Anteil vorhanden ist, der sich günstig (6H-SiC-Züchtungsprozess) bzw. nachteilig (4H-SiC-Züchtungsprozess) auf die Morphologie des Ankeimprozesses aus-

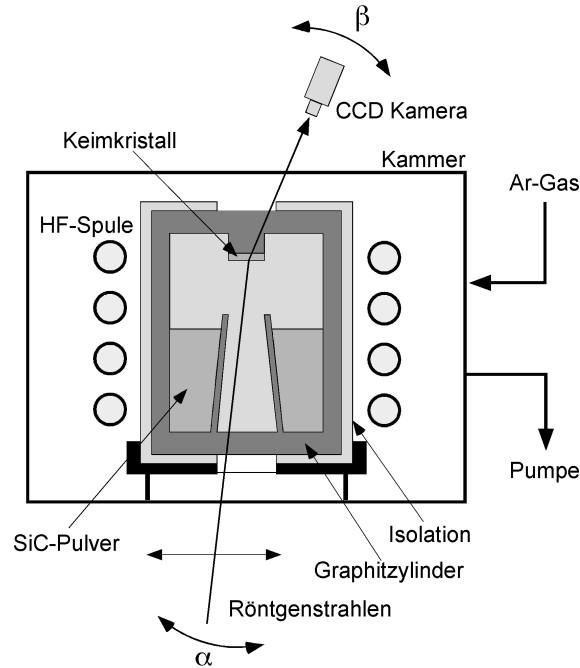


Abbildung 1.1: Schematischer Aufbau der In-situ Wachstumsuntersuchung der modifizierten Lely-Methode mit Hilfe von Röntgenstrahlen nach [11].

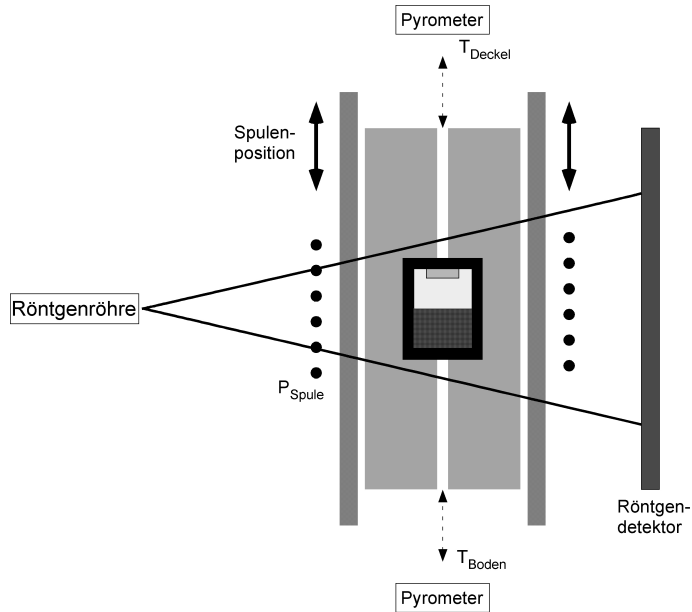


Abbildung 1.2: Schematischer Aufbau der In-situ Wachstumsuntersuchung der modifizierten Lely-Methode mit Hilfe von Röntgenstrahlen nach [22].

wirkt. Capano [70] untersuchte die Ablation von einem SiC-Target massenspektrometrisch, dabei wird dieses mit einem Laserstrahl (248 nm, 100 MW/mm²) beschossen und die Spezies, die in dem Ablationsprozess entstehen, auf deren Massen- und Geschwindigkeitsverteilung untersucht. Festgestellt wurde, dass die Wolke aus atomarem Si und C sowie kleinen neutralen Clustern besteht.

Huiskens et al. [71] produzierten Siliziumkarbid-Nanopartikel, indem sie ein Gasgemisch aus SiH_4 und C_2H_2 mit Hilfe eines CO_2 -Laserstrahls zur Reaktion brachten und die entstehenden Teilchen mit einem Flugzeitmassenspektrometer untersuchten. Das Verhalten bei unterschiedlicher Zugabe von C_2H_2 wurde ebenfalls betrachtet. Die Messungen ergaben, dass bei einem stöchiometrischen Verhältnis (2:1) von SiH_4 zu C_2H_2 Partikel entstehen können, die nur aus Silizium bestehen. Letztere verschwanden jedoch bei einem Überschuss an C_2H_2 .

Mit Hilfe des Verfahrens konnte gezeigt werden, dass mit einem TOF-Massenspektrometer Atome, Moleküle und Cluster gleichzeitig massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnten.

Die Sublimation von SiC-Kristallen, die durch das Lely-Verfahren hergestellt wurden, wurde zuerst von Drowart et. al [69] massenspektrometrisch untersucht. Dazu wurden die hexagonal gewachsenen SiC-Kristalle in einer Effusionszelle sublimiert. Dabei entstanden im Wesentlichen Si, SiC_2 und Si_2 .

In der vorliegenden Arbeit werden im zweiten Kapitel die besonderen Eigenschaften des Siliziumkarbids vorgestellt und mit anderen gängigen Halbleitern verglichen. Im dritten Kapitel werden einige der unterschiedlichen Ansätze vorgestellt, mit denen SiC-Kristalle bzw. homoepitaktische SiC-Schichten hergestellt werden können. Weitere theoretische Grundlagen zum Verständnis der Arbeit werden im vierten Kapitel dargestellt. Das fünfte Kapitel stellt die Ergebnisse der Entwicklung und des Aufbaus des Messsystems vor, das zur in-situ Untersuchung des HTCVD-SiC-Wachstumsprozesses aufgebaut wurde. Im sechsten Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse der SiC-Synthese dargestellt. Die Zusammenfassung stellt die bisher erzielten Ergebnisse zusammen und der Ausblick zeigt Verbesserungen und Vorschläge für weitere Untersuchungen auf.

2. Struktur und Eigenschaften von Siliziumkarbid

Siliziumkarbid ist aus den Elementen Silizium und Kohlenstoff in einem Verhältnis von 1:1 aufgebaut. Dabei ist jedes Siliziumatom tetraedrisch von vier Kohlenstoffatomen koordiniert und die Siliziumatome tetraedrisch von vier Kohlenstoffatomen umgeben. Dies ist auf die gleiche Elektronenkonfiguration beider Elemente ($2s^2 2p^2$ beim C bzw. $3s^2 3p^2$ beim Si), deren Orbitale jeweils mit zwei Elektronen besetzt sind und somit vier sp^3 -Hybridorbitale ausbilden, zurückzuführen. Aus dieser Bindung folgt die extreme Härte von SiC, die nur von Diamant, kubischem Bornitrid und kubischem Borcarbid übertroffen wird. Siliziumkarbid hat eine Molekularmasse von $40,07 \frac{g}{mol}$ (dabei ist Si zu 70,05 % und Kohlenstoff zu 29,95 % am Gewicht beteiligt). Für bestimmte Anwendungen ist SiC das Material der Wahl. Es ist stabil und verhält sich auch bei hohen Temperaturen in den meisten Medien inert.

2.1 Phasendiagramm und Kristallmodifikationen

Für die Halbleiterindustrie ist SiC ein hochinteressantes Material. Sollen aus diesem Stoff elektronische Bauelemente hergestellt werden, muss einkristallines Material von hoher Qualität zur Verfügung stehen. Bei dem derzeit meist eingesetzten Halbleiter Si können mittels des Czochralski-Verfahrens Silizium-Einkristalle aus der Schmelze in hoher Qualität und Quantität gezogen werden. Für SiC ist dieses Verfahren jedoch zur Herstellung von Einkristallen ungeeignet, da Siliziumkarbid bei Umgebungsdruck nicht schmilzt, sondern sublimiert. Nach theoretischen Berechnungen ist bei Drücken $>10^5$ bar und Temperaturen >3200 °C eine stöchiometrische SiC-Schmelze zu erwarten (siehe dazu [73][74]). Da diese Bedingungen nur schwer erreichbar sind, müssen geeignetere Verfahren etabliert werden, um Einkristalle herzustellen. Geht man zunächst von dem Phasendiagramm des SiC in Abbildung 2.1 aus, sieht man, dass sich bei 1 bar Absolutdruck die Verbindung des SiC bei etwa 2840 ± 40 °C peritektisch in eine Silizium-reiche Schmelze mit 13 Atomprozent C zersetzt [75]. Durch die Zugabe von Seltenen Erden kann die Löslichkeit von Kohlenstoff im flüssigen Silizium deutlich erhöht werden [76]. Mit sinkender Temperatur geht die Löslichkeit auf unter 1 % bei $T < 2000$ °C zurück. Bei 1413 ± 1 °C existiert ein degeneriertes Eutektikum zwischen Silizium und SiC. Somit bietet die Lösungszüchtung eine

Alternative, um Siliziumkarbid-Kristalle aus der flüssigen Phase zu erhalten. Dazu ist ebenso ein hoher Druck nötig, um ein Abdampfen von Si aus der Schmelze zu verhindern. Die Wachstumsraten, die man dabei erhält, sind jedoch klein gegenüber den Wachstumsraten der in Kapitel 3 beschriebenen Verfahren [94].

Die Elemente C und Si, aus denen der Verbindungshalbleiter Siliziumkarbid gebildet wird, stammen aus der vierten Hauptgruppe des Periodensystems. Wie oben schon erwähnt, wird der Kristall aus Si zu C in einem Verhältnis 1:1 aufgebaut. Bei gleicher chemischer Zusammensetzung können jedoch unterschiedliche Kristallstrukturen entlang einer ausgezeichneten Richtung auftreten, in der Literatur wird dieses Phänomen unter dem Namen Polytypie beschrieben. Derzeit sind über 200 Kristallstrukturen [77] des SiC bekannt. Dabei ist die Polytypie ein Spezialfall der Polymorphie. Um den Begriff der Polymorphie zu verdeutlichen, sei hier zunächst einmal die Polymorphie an Hand des Kohlenstoffs beschrieben. Kohlenstoff kommt in der Natur als Graphit oder als Diamant vor. In Laboren können Fullerene aus Kohlenstoff erzeugt werden. Die Möglichkeit, das aus einem Element (oder aus Verbindungen) unterschiedliche Strukturen gebildet werden können, wird Polymorphie genannt. Beschränkt sich die Polymorphie auf eine Dimension, wie es im Falle des SiC vorkommt, wird dies Polytypie genannt. Die wichtigsten Modifikationen des SiC sind in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt. Betrachtet sei hier ein Schnitt

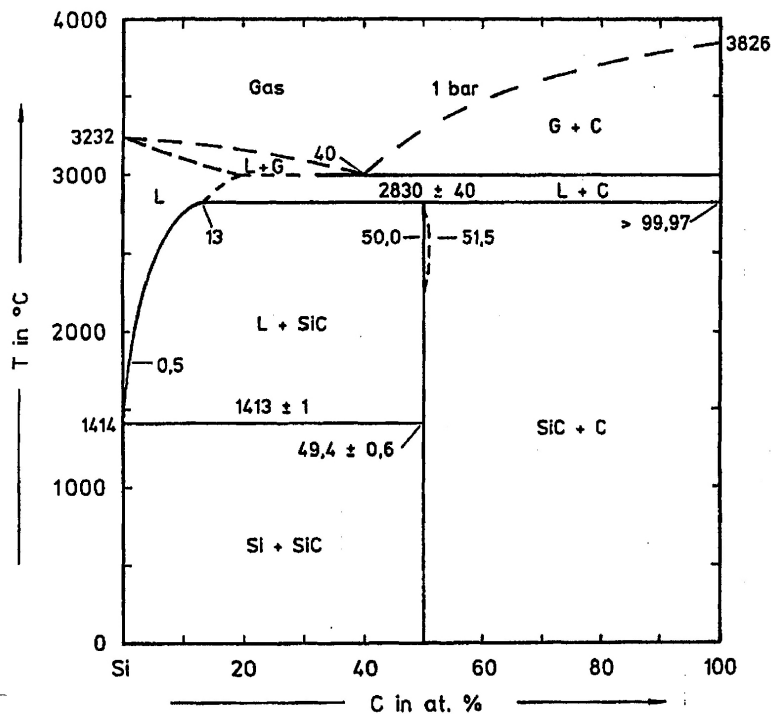


Abbildung 2.1: Phasendiagramm des binären Systems Si-C bei 1 bar nach Kleykamp und Schuhmacher [75].

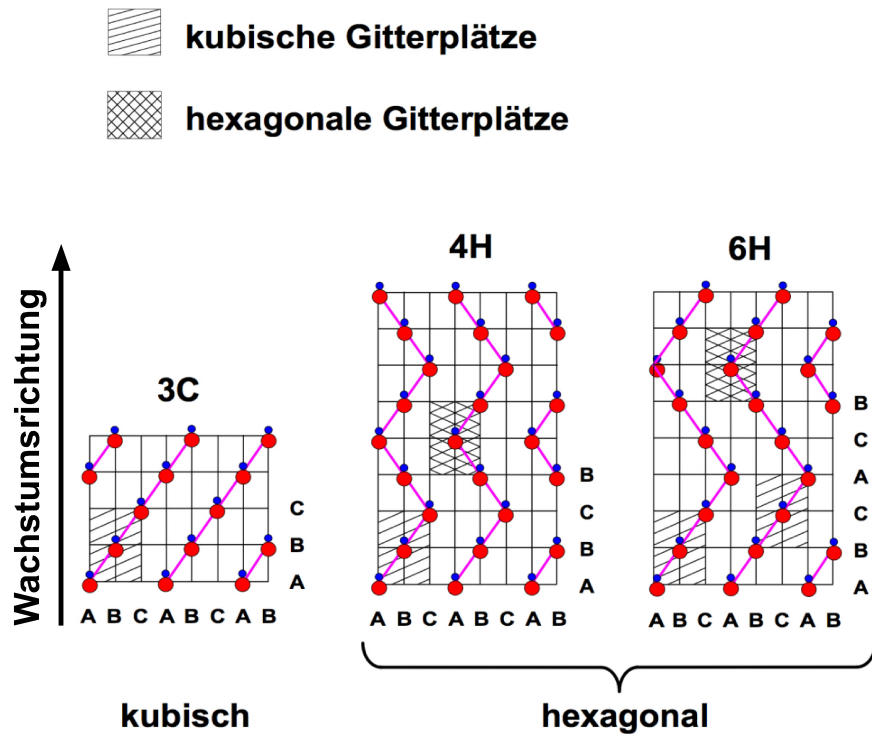


Abbildung 2.2: Kristallstrukturen der wichtigsten SiC-Polytypen, die aus einer unterschiedlichen Stapelfolge der Doppelschichten (Bilayer) (rot Si-Atome, blau C-Atome) hervorgehen, nach [123]. Die Ziffer gibt die jeweilige Anzahl der Doppelschichten in der Elementarzelle wieder.

parallel zur ausgezeichneten Wachstumsrichtung der Kristalle, entlang dieser Achse bilden die Si- und C-Atome eine Doppelschicht (A, B, C) in der x-y-Ebene, die durch unterschiedliche Stapelfolgen der Schichten in der c-Wachstumsrichtung den Kristall bildet. Findet eine Wiederholung der Stapelfolge nach drei Lagen statt, so liegt der 3C (kubische) SiC-Polytyp vor, findet eine Wiederholung nach vier oder nach sechs Lagen statt, so sind es der 4H (hexagonal) bzw. 6H-SiC Typ. Da die Kristalle sich in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht unterscheiden, ist ein Unterschied in ihren physikalischen Eigenschaften wie z. B. der Bandlücke nur auf die Stapelfolge der Doppelschichten zurückzuführen.

2.2 Kristalldefekte

Für die Produktion von SiC-Halbleiterbauelementen benötigt man SiC-Wafer in einer hohen Qualität und Quantität. Der Kristallaufbau des SiC sollte in guter Näherung eine dreidimensionale, periodische, regelmäßige Struktur aufweisen. Diese Struktur wird durch Gitterfehler, die die Eigenschaften des Kristalls sowohl positiv als auch negativ beeinflussen können, unterbrochen. Durch diese Kristallfehler

werden diverse Festkörpereigenschaften bestimmt, dabei dient das Kristallgefüge als Träger, Lösungsmittel oder als Gerüst für Kristallfehler [10]. Durch chemische Verunreinigungen, die z. B. durch das Dotieren in das Kristallgitter eines Halbleiters eingebracht werden, wird dessen Leitfähigkeit vorwiegend durch den Dotierstoff verursacht. Gitterfehler können an Hand ihrer Geometrie klassifiziert werden in nulldimensionale atomare Fehlstellen, den sogenannten Punktdefekten, und eindimensionale Versetzungen, die den Linienfehlern entsprechen. Die zweidimensionalen Grenzflächen werden als Flächendefekte bezeichnet und dreidimensionale Ausscheidungen bzw. Partikel entsprechen einem Volumendefekt [51]. In Abbildung 2.3 sind einige Punktdefekte, wie z. B. eine Leerstelle, Zwischengitter-Atome, Leerstelle und Zwischengitter Atome sowie Fremdstörstellen schematisch dargestellt. Fehlt ein Atom auf einem regulären Gitterplatz, so spricht man von einer Schottky-Fehlordnung. Befindet sich ein Atom des Gitters auf einem Zwischengitterplatz, so wird von einem Frenkel-Defekt oder einer Anti-Schottky-Fehlordnung gesprochen. Ist ein Atom des Gitters aus dem Gitterplatz gelöst und befindet sich in der Nähe auf einem Zwischengitterplatz, wird dieses System als Frenkelpaar bezeichnet. Ein Fremdatom kann sich auf zwei unterschiedliche Arten in dem Kristallgitter befinden, auf einem Gitterplatz oder auf einem Zwischengitterplatz. Befindet es sich auf einem Gitterplatz, so ist es eine Substitution, im anderen Falle eine Einlagerung. Natürlich kommt es in dem Kristallgitter des SiC vor, dass ein C- bzw. ein Si-Atom den Gitterplatz eines Si- bzw. C-Atoms einnimmt, jedoch sind diese Fehlernordnungen C_{Si} oder Si_C (der Index gibt an, welches Atom sich auf einem C- bzw. Si-Platz befindet), nicht elektrisch aktiv [54]. Jedoch sind C- bzw. Si-Leerstellen (abgekürzt V_C , V_{Si} wobei V für vacancy steht) elektrisch aktiv, da Si und C unterschiedliche Elektronegativitäten haben und so als Akzeptor bzw. Donator wirken können [55]. Nachdem einige nulldimensionale Gitterfehler des SiC vorgestellt wurden, werden im Folgenden eindimensionale

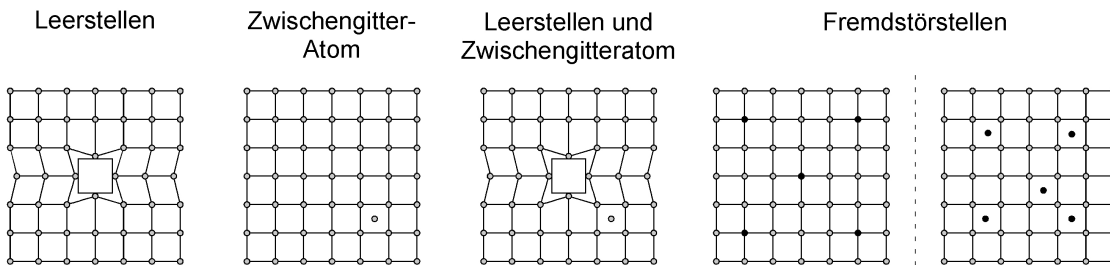


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung verschiedener Punktdefekte nach [53]. Dargestellt ist eine Schicht eines Bilayers (bestehend rein aus Si- oder C-Atomen) aus dem die Kristallmodifikationen durch unterschiedliche Stapelung der Bilayer die verschiedenen SiC-Modifikationen aufgebaut werden. Hier entspricht ein grauer Punkt einem C- oder Si-Atom, ein schwarzer Punkt einem Fremdatom und ein Quadrat einer Leerstelle.

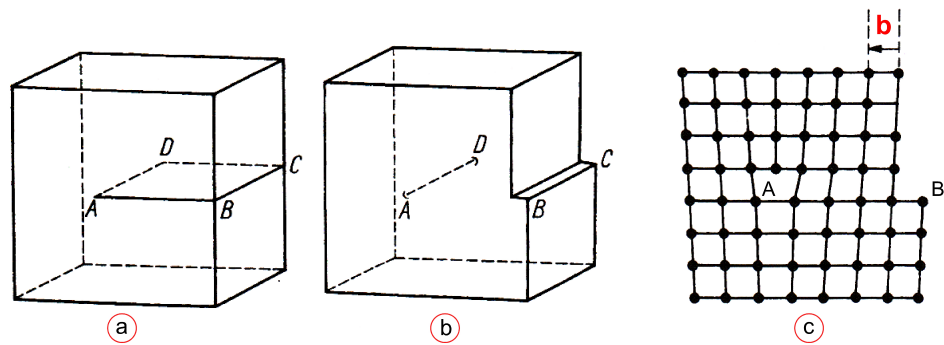


Abbildung 2.4: Modellhafte Darstellung der Entstehung einer Stufenversetzung: a) Kristallblock vor der Versetzung b) Kristallblock nach der Versetzung, c) zeigt eine strukturelle Darstellung der Frontebene für ein kubisch primitives Gitter, die die Punkte A und B nach der Versetzung enthält (aus [85]).

Linienfehler vorgestellt. Das Zustandekommen eines Linienfehlers, z. B. einer Stufenversetzung, kann man sich folgendermaßen verständlich machen: Dazu sei wie in Abbildung 2.4 a ein Kristallblock entlang der Fläche, die durch die Punkte A, B, C und D aufgespannt wird, aufgeschnitten. Anschließend werden die Seiten gegeneinander verschoben und das Gitter wieder zusammengesetzt. Dabei legt die Linie A–D (Versetzungslinie) die Grenze des verschobenen Kristallbereichs fest (2.4 b). Die rechte Seite der Abbildung 2.4 c zeigt dabei eine Projektion (im dargestellten Beispiel eines kubisch primitiven Gitters) der Vorderseite des Kristallblocks, die die Punkte A und B enthält. Die Entstehung eines anderen Linienfehlers, der Schraubenversetzung, kann anhand von Abbildung 2.5 verständlich gemacht werden. Dabei wird ein Kristallblock entlang der Fläche, die durch die Punkte A, B, C und D aufgespannt wird, zur Hälfte aufgeschnitten, anschließend wird eine Seite nach unten versetzt und das Gitter zusammengefügt. Die dabei entstandene Verzerrung verteilt sich nun auf das ganze Gitter, sodass nur eine Störung des Gitterbaus entlang der Linie A–D, der Versetzungslinie festgestellt wird. Ein Schnitt, der die Versetzungslinie enthält, ist für ein Beispiel eines kubisch primitiven Gitters in Abbildung 2.5 c gezeigt. Diese beiden Versetzungen sind Grenzfälle. Im realen Kristallgitter ist davon auszugehen, dass es Überlappungen zwischen den Schrauben- und den Stufenversetzungen gibt. Eine Versetzung wird durch einen Burgers-Vektor gekennzeichnet, der durch die Verschiebung der Gitterteile entsteht. In den dargestellten Grenzfällen ist bei einer Stufenversetzung der Burgers-Vektor (mit b gekennzeichnet) senkrecht zur Versetzungslinie Abbildung (2.4 c). Im Gegensatz dazu ist er bei einer Schraubenversetzung parallel zur Versetzungslinie (siehe Abbildung 2.5 c). Ein Volumendefekt, der in SiC-Kristallen häufig auftritt, ist ein röhrenförmig hohler Gitterfehler, der sich vom Entstehungsort bis zur Oberfläche des Kristalls fortsetzt. In der internationalen Literatur werden diese als ‘micropipes’ bezeichnet.

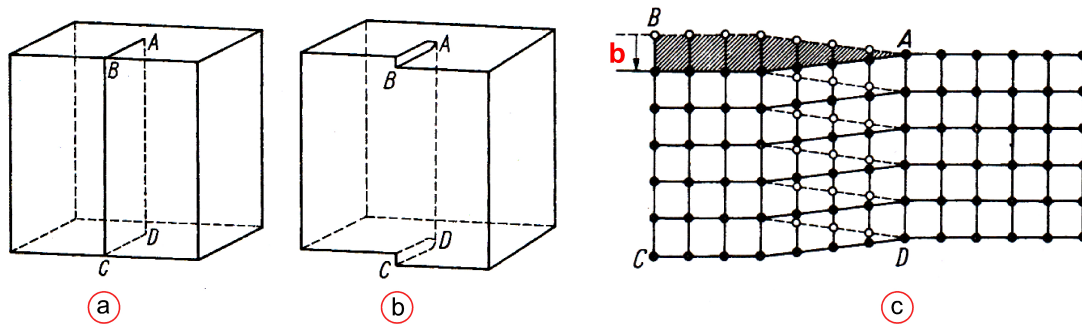


Abbildung 2.5: Modellhafte Darstellung der Entstehung einer Schraubenversetzung, a) Kristallblock vor der Gleitung b) Kristallblock nach der Gleitung, c) zeigt eine strukturelle Darstellung der Schnittebene für ein kubisch primitives Gitter nach der Gleitung, die die Punkte A, B, C und D enthält (aus [85]).

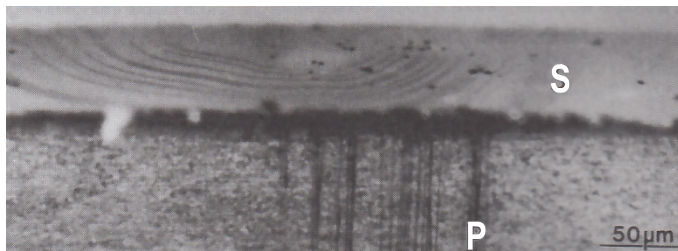


Abbildung 2.6: Schrägsicht auf die Spaltfläche eines sublimationsgezüchteten 6H-SiC-Einkristalls. Wachstumsoberfläche (S) und Volumendefekte sind sichtbar. Die Micropipes (dunkle P) im Kristallvolumen erzeugen dunkle Punkte an der Oberfläche. An der Wachstumsoberfläche können sehr hohe Stufen (Makrostufen) beobachtet werden. Lichtmikroskopische Aufnahme aus [82].

In Abbildung 2.6 wird ein Foto eines realen Kristalls aus der Schrägsicht gezeigt. Zu erkennen sind Micropipes, die (mit P bezeichnet) von unten kommend (schwarze Linien) die Oberfläche des Kristalls durchstoßen und als schwarze Punkte auf der Oberfläche sichtbar sind. Micropipes gehen aus Schraubenversetzungen hervor und besitzen sehr große Burgers-Vektoren [57]. Weiterhin sind auf der Oberfläche hohe Stufen (mit S bezeichnet) zu beobachten. Ein Flächendefekt bzw. ein Stapelfehler kann sich während des SiC-Wachstums einstellen, d. h. liegt ein 4H-SiC als Saatkristall vor, kann ein Polytypumschlag stattfinden und dann als 6H-SiC-Wachstum fortsetzen.

2.3 Elektronische und physikalische Eigenschaften des Siliziumkarbids

Die unterschiedlichen Modifikationen des SiC sind chemisch gleichwertig, jedoch weisen sie Unterschiede in einigen physikalischen Eigenschaften auf. In der folgenden Ta-

belle 2.1 ist ein Vergleich zwischen den gängigsten Halbleitermaterialien Si, Germanium (Ge) und Galliumarsenid (GaAs) denen der SiC-Modifikationen gegenübergestellt. Die in der Tabelle aufgelisteten 3C-SiC-, 4H-SiC- und 6H-SiC-Modifikationen sind am wichtigsten für den Halbleitermarkt. Wie aus ihr entnommen werden kann, hat SiC je nach Modifikation eine zwei- bis dreifach größere Bandlücke E_G gegenüber Si, im Vergleich zum GaAs ist diese immerhin noch doppelt und im Fall von Ge etwa fünfmal so groß.

In einem Festkörper werden die Zustände bzw. die Energien der Elektronen mit Hilfe des Bändermodells beschrieben [10][89]. Es existiert ein Valenzband und ein Leitungsband, die durch eine Bandlücke getrennt sind. Elektronen aus dem Valenzband können durch Energiezufuhr (thermische oder elektrische) in das Leitungsband überführt werden. Eine schematische Darstellung des Bändermodells ist in Abbildung 2.7 gezeigt. Aufgrund der großen Bandlücke können Bauelemente aus SiC bei höheren Temperaturen betrieben werden als Silizium-Bauelemente. Weiterhin besitzen die SiC-Polytypen Wärmeleitfähigkeiten, die eine externe Kühlung der aus ihnen gefertigten Bauelemente überflüssig machen. Zusammen mit der hohen Durchbruchfeldstärke können daher Bauelemente hergestellt werden, die in der Lage sind, hohe Leistungen zu steuern. Da bei Hochfrequenzbauelementen eine hohe Sättigungsdriftgeschwindigkeit von Vorteil ist, kann dort ebenfalls SiC eingesetzt werden.

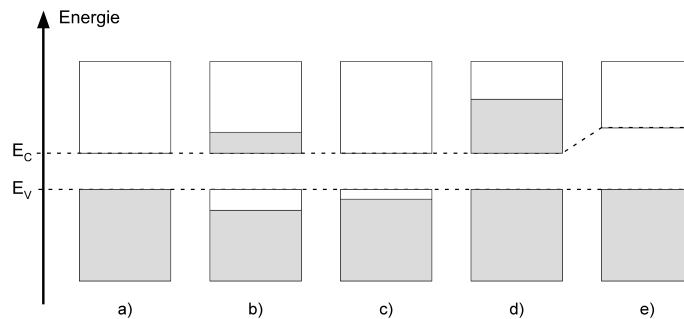


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Energiebändermodelle für Halbleiter, Isolator und Metall. Die erlaubten Energiezustände sind durch die vertikale Ausdehnung der Kästchen dargestellt, die grauen Flächen kennzeichnen die Besetzung mit Elektronen. Ein reiner Halbleiter, wie Silizium, Germanium oder SiC, wird bei $T = 0\text{ K}$ zum Isolator (siehe a)) bei endlicher Temperatur $T > 0\text{ K}$ zum Eigenleiter (b)). In c) wird ein verunreinigter Halbleiter bei $T > 0\text{ K}$ gezeigt, in d) ein Metall und in e) ein Isolator dargestellt nach [87].

Tabelle 2.1: Ausgewählte physikalische Eigenschaften verschiedener Halbleiter im Vergleich, zusammengestellt aus [51][78][86][87]

Eigenschaft	Si	Ge	GaAs	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC
E_G Bandlücke [eV] bei RT	1,12	0,66	1,42	2,36	3,23	3,02
E_{krit} Durchbruchfeldstärke [Vcm ⁻¹]	$3 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^5$	$\sim 1 \cdot 10^6$	$(3 - 5) \cdot 10^6$	$(3 - 5) \cdot 10^6$
λ Wärmeleitfähigkeit [W(cmC) ⁻¹]	1,3	0,58	0,46	3,6	3,7	4,9
μ_n Elektronenbeweglichkeit [cm ² (Vs) ⁻¹]	1450	3900	8500	≤ 800	≤ 900	≤ 400
μ_p Löcherbeweglichkeit [cm ² (Vs) ⁻¹]	450	1900	400	≤ 320	≤ 120	≤ 90
$v_{sat,n}$ Sättigungsdriftgeschwindigkeit [cms ⁻¹]	$1 \cdot 10^7$	$0.6 \cdot 10^7$	$1.2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^7$	$1.9 \cdot 10^7$	$1.5 \cdot 10^7$
n_i Intrinsische Ladungsträgerdichte bei RT [cm ⁻³]	$1,2 \cdot 10^{10}$	$2,4 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^6$	0,15	$5 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
n_i Intrinsische Ladungsträgerdichte bei 200°C [cm ⁻³]	$5,2 \cdot 10^{13}$	$4,3 \cdot 10^{15}$	$3,9 \cdot 10^{11}$	$4,4 \cdot 10^6$	$1,7 \cdot 10^2$	$2,4 \cdot 10^3$
ϵ Dielektrizitätskonstante	11,7	16,2	13,1	9,72	9,66	9,66

2.4 Bauelemente und Anwendungen

Aus Halbleitern, wie sie in der Tabelle 2.1 aufgelistet sind, können unterschiedliche Halbleiterbauelemente hergestellt werden. In zwei Übersichtsartikeln, Bayne et al. [16] sowie Willander et al. [15], werden die verschiedenen Bauelemente vorgestellt, die aus den unterschiedlichen SiC-Polytypen (Größtenteils 4H-SiC, vereinzelt 6H-SiC, 3C-SiC) gefertigt werden können. Sie sind im Folgenden aufgelistet:

- Dioden
- MESFETs (Metal Semiconductor Field Effect Transistor)
- MOSFETs (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor)
- JFETs (Junction Field-Effect Transistor)
- Thyristors

Diese Halbleiterbauelemente werden in unterschiedlichen Schaltungen der Leitungselektronik für die Umwandlung der elektrischen Energie verwendet. Sie kommen in Schaltungen der Gleichrichtung von Wechselstrom oder aber auch in Wechselrichtern zur Gleichstromerzeugung zum Einsatz. Weiterhin gibt es Umrichter, die zunächst aus Wechselstrom Gleichstrom machen, diesen aber wiederum in Wechselstrom anderer Frequenzen transformieren. Derzeit erfolgt die Herstellung eines Großteils der Bauelemente, die in den Schaltungen der Leistungselektronik eingesetzt werden, aus siliziumbasierten Bausteinen, jedoch werden vereinzelt Siliziumkarbid-basierte Bauelemente benutzt bzw. werden in den kommenden Jahren vermehrt eingesetzt. Ein Grund hierfür ist, dass SiC insgesamt bessere physikalische Eigenschaften (siehe Tabelle 2.1) als Si aufweist. Des Weiteren sind gewisse Halbleiterbauelemente aus SiC fertigbar, die aus Si nicht bzw. nur bedingt mit den gewünschten Eigenschaften hergestellt werden können (z. B. Schottkydioden mit sehr großen Durchbruchspannungen) [17]. Um Bauelemente gleichen Typs, jedoch aus unterschiedlichen Halbleitern gefertigt, miteinander vergleichen zu können, schlug 1965 Johnson die **Johnson Figure of Merit** (JFOM) vor [18]. Es hatte jedoch auch schon zuvor verschiedene Ansätze gegeben, die Bauelemente, aus denen die Hochfrequenz- und Hochleistungs-Anwendungen gefertigt worden sind, in Bezug auf ihre Belastbarkeit und Hochfrequenz-Eigenschaften zu vergleichen. Die Formel von Johnson enthält die kritische Feldstärke E_{krit} und die Sättigungsdriftgeschwindigkeit v_{sat} .

$$JFOM = \left(\frac{E_{krit} v_{sat}}{2\pi} \right)^2 \quad (2.1)$$

Keyes führte 1972 die **Keyes Figure of Merit** (KFOM) ein, da die JFOM nicht die thermische Energie beachtet, die während des Betriebes bei Hochfrequenz-Anwendungen entsteht [19].

$$KFOM = \lambda \sqrt{\frac{c v_{sat}}{4\pi\epsilon}} \quad (2.2)$$

Hierhin entspricht λ der Wärmeleitfähigkeit, c der Lichtgeschwindigkeit und ϵ der Dielektrizitätskonstante der jeweiligen Halbleitertypen. Da weder die JFOM oder die KFOM hinreichend gute Werte für die Stromversorgung liefern, führte Baliga 1983 die **Baliga Figure of Merit** (BFOM) ein [20].

$$BFOM = \epsilon \mu_n (E_{krit})^3 \quad (2.3)$$

Dabei bedeutet μ_n die Ladungsträgerbeweglichkeit der Elektronen. Wie aus der Tabelle 2.2 zu entnehmen ist, weist SiC in allen drei **Figure of Merit's** größere Werte auf, was darauf schließen lässt, dass Halbleiterbauelemente aus SiC denen des Si, Ge und GaAs überlegen sind. Um einen einfacheren Vergleich anstellen zu können wurde auf die jeweiligen Werte von Si normiert.

Tabelle 2.2: *Berechnete Werte (jeweils relativ zum Si-Wert) der in den Gleichungen 2.1, 2.2 und 2.3 definierten FOM für einige technisch relevante Halbleiter.*

Material	JFOM	KFOM	BFOM
Si	1	1	1
Ge	0,01	0,29	0,13
GaAs	2,37	0,34	14,79
3C-SiC	2143,75	4,85	149,42
6H-SiC	2314,82	4,47	125,27
4H-SiC	3252,15	5,92	395,99

3. Verfahren zur SiC-Einkristall-Herstellung

In diesem Kapitel werden einige Herstellungsmethoden zum Wachstum von einkristallinem Siliziumkarbid vorgestellt. Siliziumkarbid kommt in der Natur sehr selten hervor, da es eine große Hitze zur Entstehung benötigt. Bisherige Funde sind in meteorischem oder vulkanischem Gestein entdeckt worden. Da Henry Moissan (★1852, †1907) der Erste war, der Siliziumkarbid in meteorischem Gestein fand und klassifizierte, wird zu Ehren von ihm SiC in den Mineralogenkreisen als Moissanit bezeichnet.

Geht man von den möglichen Phasenumwandlungen aus, so können drei mögliche Arten für die Herstellung von Einkristallen [89] genannt werden:

1. Kristallwachstum aus der Gasphase
2. Kristallzüchtung aus der Schmelze
3. Züchtung aus der Lösung

Innerhalb dieser drei Möglichkeiten gibt es wiederum eine große Anzahl von unterschiedlichen Variationen. Da das Siliziumkarbid-Wachstum aus der Gasphase erfolgt, wird im Weiteren darauf eingegangen. In diesem Fall schließt das Gasphasenwachstum sowohl die Sublimations als auch die Abscheidung aus der Gasphase ein.

3.1 Acheson-Verfahren

Edward G. Acheson [8] war der Erste, der künstlich Siliziumkarbid herstellte. Durch geringe Modifikationen des Acheson-Prozesses ist es heutzutage möglich, in großtechnischem Maßstab Siliziumkarbid herzustellen, das in der Schleifmittel- und Werkzeugindustrie eingesetzt wird. Das Reaktionsgemisch aus SiO_2 , Kohle, Sägemehl und NaCl wird um einen Kern, der sich mittig in dem Gemisch befindet, geschichtet. Dieser Kern aus Graphit und Kohle, durch den Strom fließen kann, dient als Heizelement. Anschließend wird das Gemisch langsam auf eine Temperatur von ca. 2700 °C gebracht, danach wird die Temperatur auf ≈ 2000 °C erniedrigt und ca. 30 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Danach wird der Stromfluss abgestellt, sodass

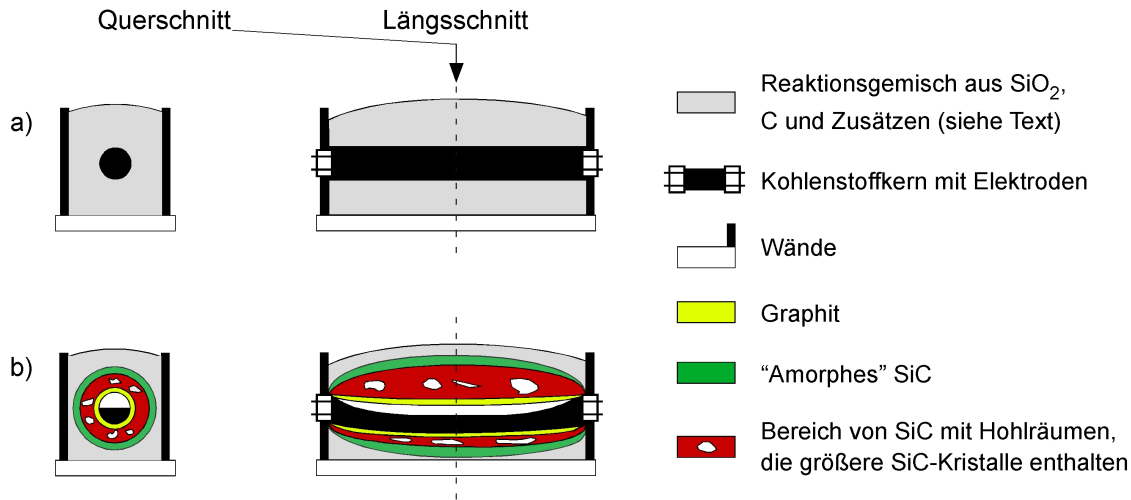


Abbildung 3.1: Schematischer Acheson-Aufbau zur Gewinnung von Siliziumkarbid aus [77], a) vor Reaktion, b) nach Reaktion.

sich das Gemisch abkühlen kann. Die bei dem Prozess stattfindenden Reaktionen lauten:



Durch den Heizprozess schrumpft das Sägemehl, dadurch wird das Gemisch porös. Somit kann das entstehende CO entweichen, wird es daran gehindert, bildet es Hohlräume in der Reaktionsmasse. Der Acheson-Prozess liefert hauptsächlich polykristallines Siliziumkarbid, in den Hohlräumen können durch spontane Nukleation an der Wand größere hexagonale Kristalle wachsen. Diese sind jedoch stark mit Micropipes (Hohlröhren) als auch Einschlüssen durchsetzt und können nicht in der Halbleiterindustrie eingesetzt werden.

3.2 Lely-Verfahren

Das Ziel, das Lely [99] verfolgte, war es SiC-Einkristalle herzustellen, um deren Halbleitereigenschaften untersuchen zu können. Obwohl große Kristalle mit dem Acheson-Prozess hergestellt werden konnten, eigneten sich diese wegen ihrer geringen Reinheit nicht dazu. Durch Arbeiten von O. Ruff [7] war bekannt, dass der Erfolg, SiC bei erhöhtem Druck zu schmelzen und Kristalle aus dem Schmelzfluss wachsen zu lassen, aussichtslos ist. Durch Vorarbeiten fand Lely heraus, dass SiC bei etwa 2500 °C einen Dampfdruck von etwa 10–50 mbar hat, und dass auch bei

diesen Temperaturen SiC in einem offenen System sowohl molekulare Verdampfung als auch Dissoziation aufweist (bei Versuchen blieb reines Graphit als Rückstand). Um diese Dissoziation zu verhindern, müsste man eine flüchtige Komponente zuführen. Es gibt jedoch für Temperaturen von 2500 °C keine gasdichten Gefäße, die weder mit SiC noch dessen Dampf reagieren. Lely fand allerdings eine Möglichkeit einen Sublimationsraum herzustellen, der sich wie ein geschlossenes Gefäß verhält. In diesem kann sich ein Gleichgewicht zwischen SiC und Si ohne Graphit einstellen (hierbei werden die unterschiedlichen Dampfdrücke von SiC, Si und C ausgenutzt; weitere Einzelheiten siehe [99]), so dass sich SiC an den kälteren Stellen im Gefäß abscheiden kann. Der von Lely dazu verwendete Aufbau [99], ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. In einem Graphittiegel wurden SiC-Stücke so aufgestapelt, dass sich in der Mitte ein Hohlraum bildete. Der Tiegel ist von einer Widerstandsheizung umgeben. Dieser Aufbau befindet sich in einem Gehäuse, in dem sowohl der Druck als auch die Gasart variiert werden kann. Konstruktionsbedingt herrscht in dem Graphittiegel keine Temperaturkonstanz, d. h. außen ist die Temperatur höher als im Inneren. Im äußeren Bereich des aufgestapelten Siliziumkarbids verdampft SiC als auch Si (nach Versuchsende befindet sich reines Graphit am Verdampfungsort). Ein Teil des Dampfes verlässt den Graphittiegel durch die Graphitwand. Der andere Teil gelangt jedoch aufgrund des herrschenden Temperaturgradienten in den Hohlraum. Der Druck im Hohlraum ist größer als der Dampfdruck von SiC (jedoch nicht als der von Si). Somit kondensiert der SiC-Dampf zu SiC-Kristallen. Der Si-Dampf kann mit eventuell vorhandenem C auch SiC-Kristalle in dem Hohlraum bilden [99]. Silizium kondensiert nicht, da der Dampfdruck von flüssigem Si viel größer ist als der Si-Dissoziationsdruck von SiC. Während des Experiments sind im Inneren der

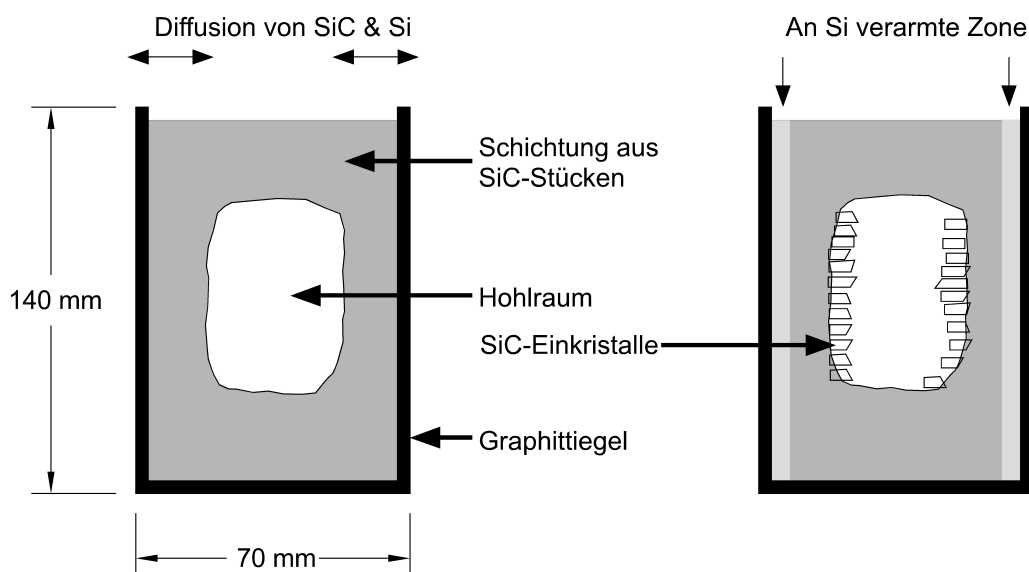


Abbildung 3.2: Wachstum von SiC nach Lely, links vor dem Versuch, rechts nach dem Versuch [99].

Aufschüttung neue reinere Einkristalle gewachsen. Diese haben einen Durchmesser von ca. 10 mm und eine Dicke von 2–3 mm.

3.3 Modifiziertes Lely-Verfahren

Das modifizierte Lely-Verfahren ist 1978 durch Tairov und Tsvetkov [105] etabliert worden und wird in der Literatur als *Physical Vapour Transport* (PVT) oder *Seeded Sublimation Growth* (SSG) bezeichnet. Derzeit ist es das wichtigste Verfahren zur Herstellung von SiC-Einkristallen, es beruht auf der Sublimation von SiC-Pulver. Die Modifikation zum ursprünglichen Lely-Prozess bestand darin, einen Sublimationsraum anzubieten, in dem sich ein Einkristall als Keim befindet. Daneben sollte ein Temperaturprofil erzeugt werden, wodurch sich der Keim auf einer niedrigeren Temperatur befindet als der restliche Aufbau (siehe Abbildung 3.3). Somit war die Möglichkeit gegeben, eine Kontrolle über den Nukleationsort zu haben. Jedoch ist die Wachstumsrate, der Kristalldurchmesser und die Wachstumszeit durch selektives Verdampfen von Si und der sich damit verändernden Zusammensetzung des wachsenden Einkristalls begrenzt. Ein Nachteil dieses Prozesses ist es, dass nur eine bestimmte (begrenzte) Einwaage von SiC-Pulver in den Reaktor gegeben werden kann und das Wachstum abbricht, wenn das Pulver aufgebraucht ist. Dieser Nachteil kann prinzipiell durch den Einsatz von chemischer Dampfphasenabscheidung behoben werden, da hierbei kontinuierlich Edukte zugeführt werden.

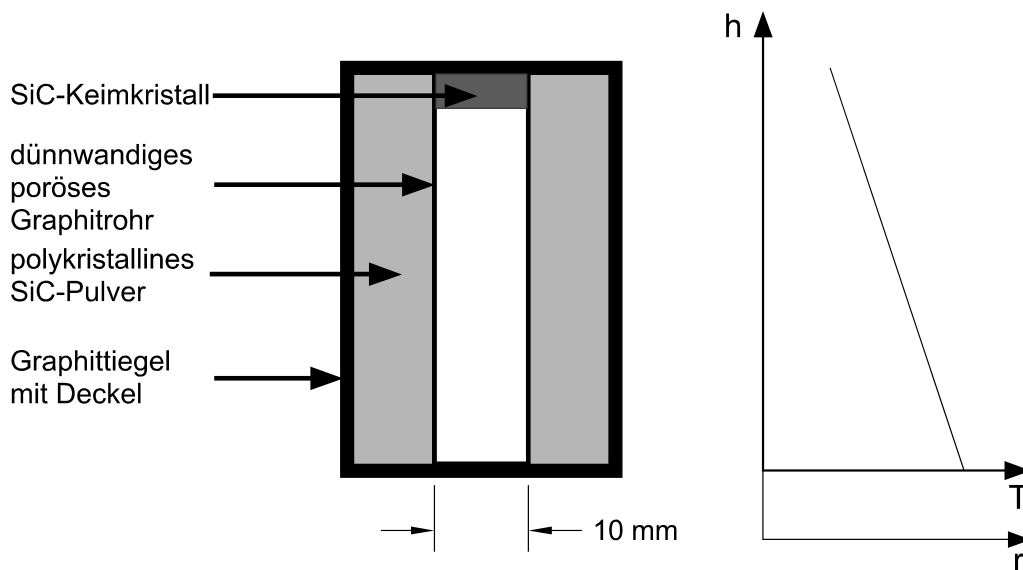


Abbildung 3.3: Modifizierter Lely-Aufbau bzw. sogenannter Tairov-Tsvetkov-Aufbau [105].

3.4 Chemical Vapor Deposition (CVD)

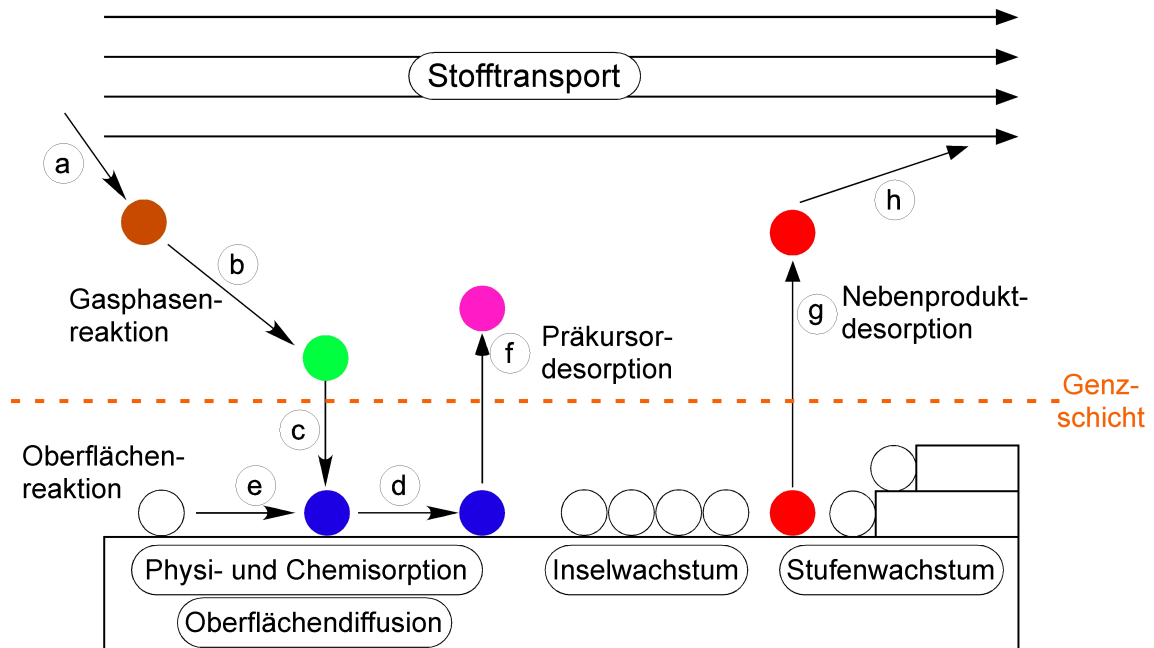


Abbildung 3.4: Transport- und Reaktionsschritte beim Schichtwachstum nach [93] überarbeitet.

Die chemische Gasphasenabscheidung (engl. **C**hemical **V**apor **D**eposition, CVD) von SiC findet breite Anwendung in der Abscheidung von epitaktischen einkristallinen Schichten. Als Epitaxie wird das Aufwachsen einer Schicht auf einer kristallinen Unterlage bezeichnet (wobei die Struktur der aufgewachsenen Schicht sich der des Substrates anpasst). Bei der Homoepitaxie findet der Schichtaufbau aus dem gleichen Material statt, im Gegensatz zur Heteroepitaxie [89]. Zum homoepitaktischen Wachstum von SiC werden Vorläufer wie Silan (SiH_4) und Propan (C_3H_8) eingesetzt. Diese werden auch als Präkursoren bezeichnet. Mit Hilfe eines Trägergases werden die Vorläufer zum Reaktionsort transportiert, dabei wird häufig Helium (He) verwendet. Außerdem kann nur Wasserstoff (H_2) verwendet werden, oder auch eine Kombination von beiden ist sinnvoll. Nachdem der Präkursor mit Hilfe des Trägergases in die Reaktionskammer gelangt, laufen folgende Schritte zum Schichtwachstum durch Energiezufuhr ab (siehe Abbildung 3.4).

- a) Transport der Vorläufer zur Reaktionszone
- b) Homogene Gasphasenreaktionen:
 - 1) ist die Temperatur größer als die Zersetzungstemperatur der Präkursoren, reagieren diese bereits in der Gasphase (Gasphasennukleation/Partikelbildung/Erzeugung von Nanopartikeln)

- 2) ist die Temperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur, finden die Schritte c-h statt
- c) Transport der Reaktionsgase durch die Grenzschicht bis zur Substratoberfläche (Diffusion)
 - d) Oberflächendiffusion der absorbierten Spezies
 - e) Adsorption der Reaktanden auf der Substratoberfläche
 - f) Präkursordesorption
 - g) Desorption der Nebenprodukte
 - h) Abtransport der Nebenprodukte vom Reaktionsort

Die Wachstumsrate w eines CVD-Prozesses kann an Hand der Abbildung 3.5 verdeutlicht werden. Hierbei entspricht w_0 einem präexponentiellen Faktor, E_a der Aktivierungsenergie, R der Gaskonstante und T der Substrattemperatur. Die Wachstumsraten sind in den gekennzeichneten Bereichen unterschiedlich, da verschiedene Prozesse diese beeinflussen und im Folgenden erläutert werden. Dort ist sie in Abhängigkeit der reziproken Temperatur aufgetragen und wird in vier Bereiche unterteilt. Für den Bereich I kann das Wachstum durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben werden:

$$W = w_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.4)$$

In dem mit I) bezeichneten Bereich steigt die Wachstumsrate mit Temperatur-

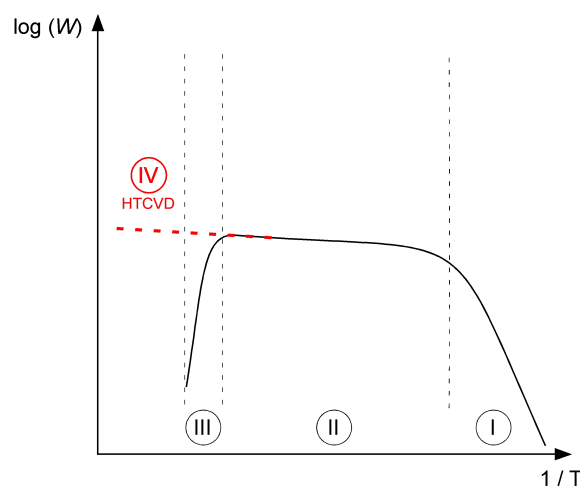


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Wachstumsrate in Abhängigkeit von der Temperatur. I) kinetisch kontrollierter Bereich II) diffusionskontrollierter Bereich III) abnehmende Wachstumsrate durch vermehrte Desorption. Durch Erhöhung der Temperatur kann die Wachstumsrate wieder erhöht werden, wie im Falle des HTCVD-Prozesses IV).

erhöhung an. Dies deutet darauf hin, dass der limitierende Faktor die Oberflächenkinetik ist, d. h. Chemisorption und/oder chemische Reaktionen, Oberflächenmigration, Gittereinbau und Desorption bestimmen die Wachstumsrate [81]. Dieser Oberflächenprozess ist stark abhängig von der Substrattemperatur. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur (Bereich II) laufen die genannten Prozesse so schnell ab, dass das Wachstum nicht mehr durch diese begrenzt wird. Die Abscheidung kann so schnell erfolgen, wie Reaktanden nachgeliefert werden. Dies geschieht oberflächennah durch Diffusion der Präkursoren in die reaktive Grenzschicht. Daher ist dieser Bereich massenlimitiert und schwach temperaturabhängig. Bei weiterer Erhöhung der Abscheidetemperatur und Präkursorzufuhr nimmt die Wachstumsrate, wie in Bereich III) gezeigt, signifikant ab. Dies hängt damit zusammen, dass homogene Gasphasenreaktionen einsetzen im Gegensatz zu heterogenen Reaktionen [81] oder die Schicht sublimiert. Daraus resultiert, dass in der Gasphase Partikel gebildet werden und somit das Wachstum unterbrochen wird, da es zu einer Verarmung der Vorläuferprodukte an der Substratoberfläche kommt. Dieser Prozess wird zum Erzeugen von Nanopartikeln aus der Gasphase, dem CVS (engl. **C**hemical **V**apor **S**ynthesis), eingesetzt [45]. Wird die Temperatur, das Temperaturprofil sowie die Reaktorgeometrie entsprechend angepasst, kann die Wachstumsrate weiter erhöht werden. Dies hängt damit zusammen, dass die entstandenen Partikel im Reaktor wieder verdampft werden und sich auf dem Substrat abscheiden können, da dessen Temperatur geringer ist als die Verdampfungstemperatur der Partikel. Die Verdampfung der Partikel bei hohen Temperaturen ist ein wichtiger Vorteil des sogenannten HTCVD-Prozesses (siehe Kapitel 3.4.1). Im Folgenden wird ein Überblick zu dem CVD-Prozess des SiC gegeben, im Anschluss daran wird auf die Erzeugung von nanokristallinem SiC-Partikeln eingegangen.

Einen Überblick in theoretische und experimentelle Arbeiten zur Abscheidung von SiC aus der Gasphase geben Harris et al. wieder [25][26]. In einem Temperaturintervall von 1500°–1650 °C wurde mit Silan und Propan bei Wasserstoff-Atmosphärendruck erfolgreich auf SiC-Substrate SiC abgeschieden. Festgestellt wurde, dass oberhalb von 1650 °C die Wachstumsrate signifikant abnimmt. Dieses ist vermehrt zurückzuführen auf das Ätzen von Wasserstoff und den Transport der Vorläufer, die durch die Grenzschicht diffundieren müssen um dort zum Schichtwachstum beizutragen. Das Wachstum erfolgte immer unter den gleichen Bedingungen. Ein konstanter Fluss von 6 Standard-Liter pro Minute (slm) Wasserstoff mit einem festen Verhältnis der Präkursoren $\text{SiH}_4:\text{C}_3\text{H}_8$ von 0,88 in Abhängigkeit der Temperatur wurde eingesetzt. Weiterhin wurde das Wachstum bei unterschiedlichen Präkursor-Konzentrationen bestimmt. Es wurde ein Gleichgewichtsmodell zur Interpretation der Ergebnisse aufgestellt, die die Diffusion der Präkursoren durch die stagnante Grenzschicht zur Substratoberfläche beschreibt.

Einen großen Durchbruch in der CVD-Abscheidung des SiC konnten Nishino et al. [27] erzielen. Sie konnten erstmals großflächig (mehrere cm^2) 3C-SiC auf Si-Substraten abscheiden. Zuvor wurde auf das Si-Substrat ein sogenannter „buffer layer (Pufferschicht)“ aufgebracht. Damit konnte die Gitterfehlanpassung zwischen dem Si-Gitter ($a_{\text{Si}} = 0,357 \text{ nm}$) und des SiC-Gitters ($a_{\text{SiC}} = 0,357 \text{ nm}$) minimiert werden. Die Pufferschicht wurde bei Atmosphärendruck wie folgt aufgebracht: unter einem Fluss von 0,03 mol % (C_3H_8 in H_2 gelöst) wurde innerhalb einer Minute das Si-Substrat auf eine Temperatur von 1400°C gebracht und diese für eine Minute gehalten, anschließend wurde der Propanfluss und die Heizung ausgestellt. Als der Reaktor auf nahezu Raumtemperatur abgekühlt war, wurde wieder geheizt und das Substrat auf 1400°C gebracht, bei Erreichen dieser Temperatur wurde eine Minute gewartet, bevor die Präkursoren in den Reaktor eingeleitet wurden, damit eine homogene Temperatur des Substrats vorliegt. Abgeschieden wurde bei Atmosphärendruck mit folgenden Präkursorflüssen 0,4 mol % (SiH_4 in H_2) und 0,02 mol % (C_3H_8 in H_2). Nach dem Wachstum werden die Präkursorflüsse als auch die Heizung gestoppt, der Reaktor wird unter fließendem H_2 heruntergekühlt. Es wurde eine Wachstumsrate von ca. $2,5 \mu\text{m}/\text{h}$ erzielt mit Schichtdicken von etwa $30 \mu\text{m}$.

Einen weiteren Meilenstein konnte die Gruppe um Matsunami zum CVD-Prozess des SiC beitragen [29]. Sie konnten erstmalig homoepitaktische Schichten bei Temperaturen um 1500°C auf 6H-SiC abscheiden. Diese lag um 300°C unter der Temperatur die zuvor eingesetzt wurde um homoepitaktisch abzuscheiden [33]. Weiterhin wurde der Begriff „step-controlled epitaxy“ von ihnen eingeführt, was mit stufenkontrollierter Epitaxie ins Deutsche übersetzt werden kann und im Folgenden beschrieben wird. Aus einem Einkristall, wie in Abbildung 3.6 dargestellt, wird ein Wafer unter einem Winkel von $3\text{--}6^\circ$ zur Wachstumsrichtung herauspräpariert. Nach weiterem Bearbeiten wird dieser horizontal, wie in Abbildung 3.6 (unten) zu sehen ist, in einen Reaktor eingebracht. Aufgrund der Präparationsweise sind vermehrt atomare Stufen freigelegt worden, an denen das Wachstum stattfinden kann. Der Grund dafür ist, dass wenn die Oberflächendiffusion der absorbierten Spezies größer als die Stufenbreite ist, diese sich an der Stufe anlagern, da dort das Oberflächenpotenzial geringer und der Einbau durch die Bindungen der Stufe vorgegeben ist [30][31]. Daher wird ein quasi seitliches Kristallwachstum erreicht, womit ebenfalls die Stapelfolge weitergegeben wird, wie in Abbildung 3.7 gezeigt ist. Ein Wachstumsversuch sah folgendermaßen aus: Ein wie in Abbildung 3.6 bearbeiteter Wafer wird mit den Präkursoren (0,30 sccm SiH_4 , 0,20 sccm C_3H_8 und 3,0 slm H_2) bei Temperaturen um die 1500°C bei Atmosphärendruck durchgeführt. Eine Wachstumsrate von ca. $2,0 \mu\text{m}/\text{h}$ wurde erhalten. Damit war es nun möglich hochwertige Schichten abzuscheiden, sodass aus diesen Bauelemente hergestellt werden konnten [33]. Die Wachstumsraten konnten weiter auf bis zu $10 \mu\text{m}/\text{h}$ erhöht werden. Um eine Schicht-

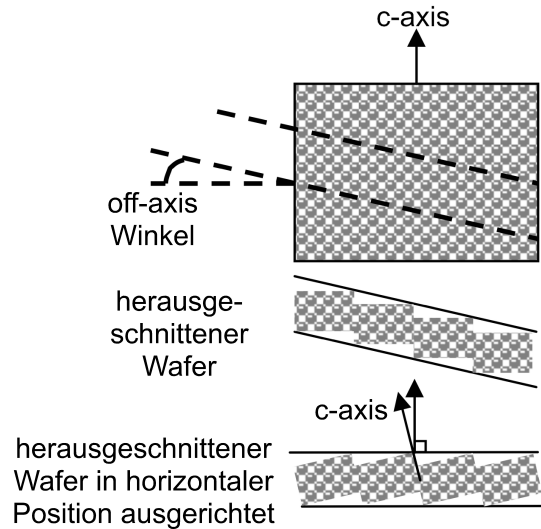


Abbildung 3.6: Aus einem Einkristall (oben) wird unter einem kleinen Winkel zur Wachstumsrichtung c ein Wafer herauspräpariert (Mitte). Nach anschließender Bearbeitung und horizontaler Ausrichtung wird auf diesem homoepitaktisch abgeschieden, unten (aus [34]).

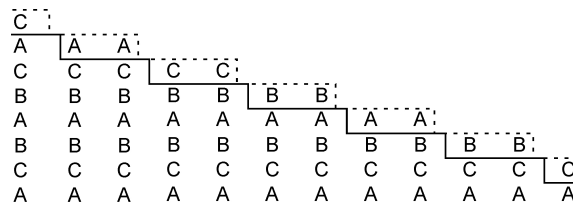


Abbildung 3.7: Dargestellt ist wie auf einem 6H-SiC Wafer homoepitaktisches Wachstum stattfindet. An den freigelegten Stufen können sich aus der Gasphase die Wachstumsspezies anlagern und so den Polytyp weitergeben (aus [29]).

dicke von $100\ \mu\text{m}$ abzuschneiden, die z. B. für Sperrspannungen von $>10\ \text{kV}$ benötigt wird [32], müsste man mehr als zehn Stunden abscheiden. Daher hat man versucht, die Wachstumsrate weiter zu erhöhen, indem die Präkursorflüsse erhöht wurden. Dies hatte jedoch zur Folge, dass sich Siliziumpartikel in der Gasphase bildeten und sich auf dem Wafer abschieden und/oder schnell verdampften und einen Einfluss auf die epitaktisch abgeschiedene Schicht hatten wie in Abbildung 3.8 gezeigt. Damit waren diese Substrate nicht mehr für Bauelemente nutzbar [35]. Es können unterschiedliche Ansätze unternommen werden, um das Problem zu lösen. Es kann eine höhere Abscheidetemperatur verwendet werden wie im Falle von Ellison et al. [36] bei gleichzeitiger Änderung des Reaktors, weiterhin kann der Reaktordruck herabgesetzt werden und/oder ein höherer Trägergasstrom kann eingesetzt werden wie im Falle von Itoh et al. [37]. Eine elegantere Weise das Problem der Partikelbildung von Silizium zu umgehen, ist es, eine weitere gasförmige Chemikalie zu dem Prozess hinzuzugeben. Diese muss die Nukleation von Silizium zu Siliziumpartikeln unterbinden, daher wird dem Prozess ein chlorhaltiges Gas zugegeben. Da die Bin-

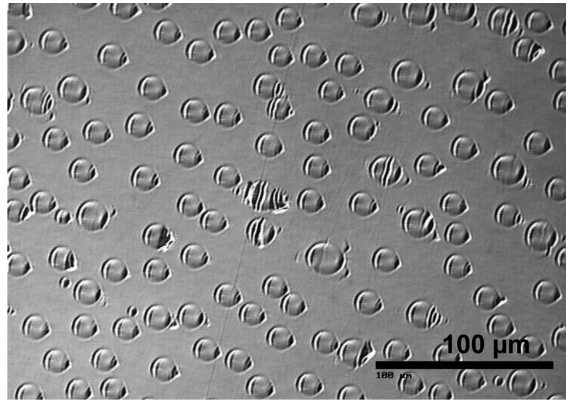
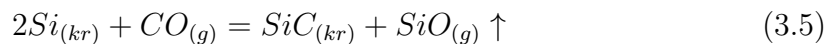


Abbildung 3.8: Mikroskopische Aufnahme einer Oberfläche einer epitaktisch gewachsenen Siliziumkarbid-Oberfläche während des CVD-Prozesses, worauf sich während der Abscheidung Siliziumpartikel abgesetzt hatten und wieder verdampft sind, aus [35].

dungsenergie zwischen Chlor und Silizium (Si-Cl: 4,15 eV bzw. 400 kJmol⁻¹) größer ist als eine Silizium-Silizium-Bindung (Si-Si: 2,34 eV bzw. 226 kJmol⁻¹) wird eine Siliziumpartikelbildung nahezu verhindert. Einen sehr guten Überblick über die Nutzung von chlorhaltigen Gasen bei der CVD-Abscheidung von SiC gibt der Artikel von Pedersen et al. [35]. Mit dieser Prozessführung konnten Wachstumsraten auf über 200 μm/h gesteigert werden [38].

Eine weitere Möglichkeit eine „sogenannte“ epitaktische Siliziumkarbid-Schicht auf einen Silizium-Wafer mit Hilfe des CVD-Verfahrens abzuscheiden, ist es, den Wafer zuvor mit der Methode von Kukushkin et al. [40][41][42] zu präparieren. Um Gitterverspannungen zwischen dem Si- und dem SiC-Gitter vorzubeugen, wird der Wafer in einen Vakuumofen eingebracht und bei einem Druck von etwa 10⁻⁴ mbar beheizt. Bei einer Temperatur von 1200 – 1300 °C und einem Druckbereich von 0,7 bis 7 mbar wird in den Ofen Kohlenmonoxid mit einem Fluss von 50 – 100 sccm eingeleitet. Dadurch bildet sich auf dem Silizium-Substrat eine Siliziumkarbid-Schicht von bis zu 200 nm. Der Vorgang der Schichtbildung wird nur kurz geschildert da dies hier den Rahmen sprengen würde, wird auf Originalliteratur s. o. als auch auf den Übersichtsartikel [43] verwiesen. Wird nun Kohlenmonoxid in den Ofen eingeleitet, findet folgende Reaktion statt:



Nach dieser Reaktion werden zwei Arten von Punktdefekte im Siliziumgitter gebildet, zum einen eine Leerstelle im Siliziumgitter, da das gebildete Siliziummonoxid aus dem System entweicht und zum anderen ein Zwischengitterplatz, der von einem Kohlenstoffatom besetzt wird, nachdem es das Sauerstoffatom abgegeben hat. Im weiteren Prozessverlauf bildet sich eine SiC-Schicht auf dem Silizium-Substrat, wo-

bei die SiC-Schicht nicht verspannt ist, da sich unter dieser kleine Hohlräume im Si gebildet haben, die aus den Leerstellen hervorgegangen sind.

3.4.1 High Temperature Chemical Vapor Deposition (HTCVD)

Eine Weiterentwicklung des CVD-Verfahrens ist das sogenannte Hochtemperatur-CVD (engl. **H**igh **T**emperature **C**hemical **V**apor **D**eposition (HTCVD)), das durch Kordina et al. [107] eingeführt wurde. Bei diesem Verfahren wurde die Abscheidetemperatur von 1600 °C auf bis zu 2300 °C erhöht. Somit konnte die Abscheiderate von 2-3 $\mu\text{m}/\text{h}$ auf mehr als 500 $\mu\text{m}/\text{h}$ erhöht werden. Mit diesen hohen Wachstumsraten war es nun möglich, Einkristalle herzustellen, aus denen später SiC-Wafer herauspräpariert werden konnten. Somit war eine Alternative zum modifizierten Lely-Verfahren geschaffen. Da im modifizierten Lely-Verfahren eine bestimmte Menge SiC-Pulver in den Reaktor eingebracht wird, hört das Wachstum auf, wenn diese Menge aufgebraucht ist. Im Gegensatz dazu ist das HTCVD-Verfahren ein kontinuierliches, da Gase genutzt werden, die die Elemente Si und C enthalten. In der Abbildung 3.9 ist schematisch der HTCVD-Reaktor gezeigt, mit dem die ersten Versuche durchgeführt wurden. Dieser besteht aus einem Suszeptor, der ein Graphitrohr ist und mit Graphitstücken verschlossen ist. Ein Keimkristall wird auf dem oberen Stück befestigt (d. h. es wird mit Hilfe von Zucker geklebt). Um das Rohr ist Graphitfilz als Isolationsmaterial gewickelt. Darüber befindet sich ein Quarzglas. Geheizt wird der Suszeptor induktiv. Die Präkursoren, die zum Wachstum eingesetzt wurden, waren SiH_4 und C_3H_8 , als Trägergas diente entweder H_2 oder Ar oder ein Gemisch beider.

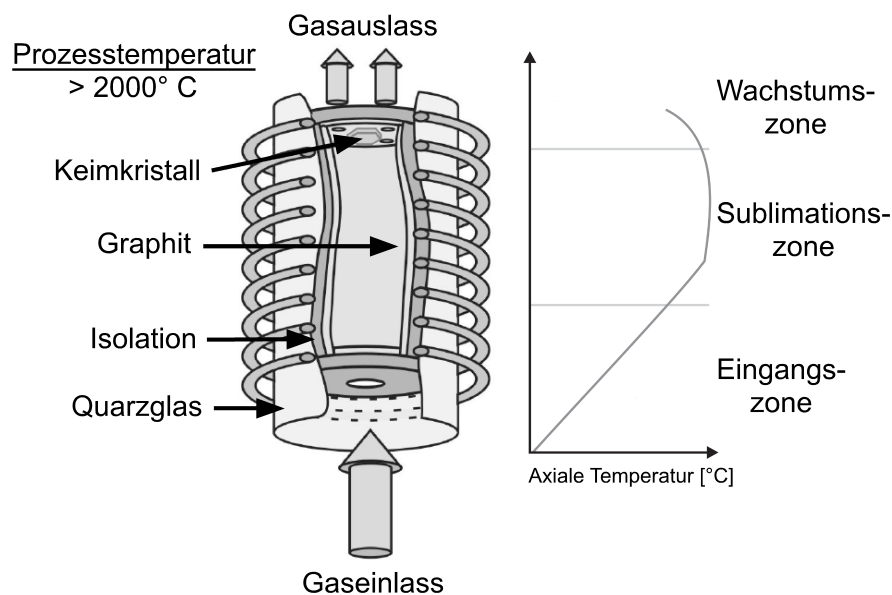


Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau des HTCVD-Reaktors aus [107].

Anhand des Temperaturprofils kann der Reaktor in drei Bereiche eingeteilt werden, die Eingangszone, die Sublimationszone und die Wachstumszone. Da Silan und Propan in vergleichsweise hohen Konzentrationen (im Gegensatz zum CVD-Prozess) eingesetzt werden, finden, sobald die Vorläufer in den Reaktor eingelassen werden, in der Eingangszone homogene Gasphasennukleationen statt. Das heißt, dass das Silan sich zersetzt und sich abhängig von der Temperatur kleine Silizium-Tropfen oder kleine Siliziumkristallite (nach [52]) bilden. Sobald die Zersetzung von Propan einsetzt, bilden sie mit Silizium Mikropartikel in Form von Si_xC_y . Im weiteren Verlauf bilden sich aus diesen SiC-Cluster, die mit Hilfe des Trägergases in einen Bereich transportiert werden, wo eine höhere Temperatur herrscht. In der Sublimationszone werden die zuvor gebildeten Cluster wieder verdampft, sodass Si, Si_2C und SiC_2 freigesetzt wird. Diese Spezies gelangen im weiteren Verlauf auf den Keimkristall und können sich dort anlagern, da dieser sich auf einer geringeren Temperatur befindet. Somit werden in diesem Prozess die in-situ erzeugten SiC-Partikel direkt als Ausgangsstoff für das Kristallwachstum eingesetzt. Damit wird das Problem der abnehmenden Wachstumsrate des CVD-Prozesses bei hohen Temperaturen umgangen.

3.5 Chemical Vapor Synthesis (CVS)

Wie in der Abbildung 3.4 auf Seite 21 im schematisch dargestellten CVD-Prozess angedeutet ist, entstehen in der Gasphase durch homogene Gasphasenreaktionen Partikel, die sich störend auf die Abscheidung auswirken. Bei entsprechender Prozessführung kann die Partikelbildung verhindert werden. Bei der Erzeugung von Nanopartikeln ist die homogene Gasphasenreaktion in der Gasphase gewünscht. Die Erzeugung von Nanopartikeln aus der Gasphase ist am Lehrstuhl Nanopartikel Prozesstechnik ein eingesetztes Verfahren, um unterschiedliche Nanopartikel wie z. B. ZnO , TiO_2 aus der Gasphase herzustellen. Dieses Verfahren erlaubt durch geeignet gewählte Prozessparameter wie Druck, Temperatur und Gasflüsse der Präkursoren sowie der Länge und Durchmesser der Reaktionszone die Partikeleigenschaften zu beeinflussen [45]. Abhängig von den Parametern liegen die Partikelgrößen im Bereich von 1–100 nm, wobei dies 10^2 bis 10^9 Atomen entspricht [47]. Das Wachstum der

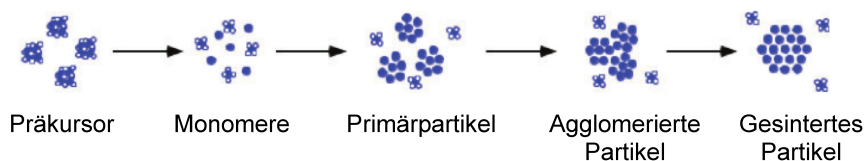


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung des CVD-Prozesses, in dem die Prozesse 1–4 bis zum vollständigen Sintern eines Agglomerates gezeigt sind. Übernommen aus [48].

Partikel aus der Gasphase kann durch folgendes Modell dargestellt werden. Durch chemische Reaktionen wird eine übersättigte, kondensierbare Spezies gebildet, die im Laufe der Zeit durch Kollisionen zu Partikeln wachsen. Aufgrund dieses Prozesses, der Koagulation, sinkt die Anzahlkonzentration der Spezies. Parallel können in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Material Sinterprozesse stattfinden, wobei das Volumen sowie die Anzahlkonzentration der agglomerierten Teilchen konstant bleibt, jedoch deren Oberfläche abnimmt. Die einstellbaren Prozessbedingungen (Temperatur, Druck, Präkursorwahl usw.) haben einen entscheidenden Einfluss auf die Präkursorzersetzung, Koagulation und auf das Partikelsintern. Diese sind direkt für die Größe, Anzahldichte und Morphologie der erzeugten Nanopulvern verantwortlich. Mit der Methode der charakteristischen Zeiten wird dies durch Friedlander [46] beschrieben. Zur Modellierung des Partikelwachstums aus dem CVS-Prozess kann das Modell von Winterer [45] verwendet werden. Dieses ist ein monodisperses Reaktions-Koagulations-Sintermodell, das zur chemischen Gasphasensynthese von Nanopartikeln eingesetzt wird und in Abbildung 3.10 schematisch dargestellt ist. Diese Prozessschritte werden hier kurz dargelegt (übernommen aus [48]), zur Vertiefung wird auf [45][48] verwiesen.

- 1) Umwandlung des Präkursors in Monomere (Wachstumsspezies)
- 2) Bildung von Clustern (Primärpartikel oder Körner) aus Monomeren
- 3) Koagulation von Primärpartikeln und Bildung von Agglomeraten
- 4) Sintern der Primärpartikel in den Agglomeraten
- 5) Wärmeaustausch mit der heißen Wand und Wärmeproduktion durch die Prozesse (1–4)

Die Herstellung von nanostrukturiertem Siliziumkarbid-Pulver mit Hilfe des CVS-Prozess wird in der Arbeit von Klein [49] beschrieben. Dazu wurde ein CVS-Reaktor aufgebaut, mit dem es möglich war, den Einfluss der Reaktionsparameter auf die Mikrostruktur und der chemischen Zusammensetzung des hergestellten Pulvers eingehend zu untersuchen. Die einstellbaren Reaktionsparameter waren nach [49]:

- Wahl der Eduktes
- Pyrolysetemperatur
- Reaktionsdruck
- Partialdruck des Edukts
- Pyrolyserohrgeometrie

Siliziumkarbid-Nanopartikel mit einem kleinen Agglomerationsgrad und einer Korn-Teilchengröße von bis zu 10 nm konnten aus Tetramethylsilan hergestellt werden, für weitere Einzelheiten wird auf die Originalliteratur verwiesen [49]. In einer weiteren Arbeit wurde von Lee [48] erstmalig ein Aerosolmassenspektrometer an einen CVS-Reaktor gekoppelt, womit SiC-Nanopartikel hergestellt werden. Damit war es möglich, den Einfluss der Prozessparameter auf die Nanopartikel in-situ zu untersuchen, im Falle von Klein waren diese auf ex-situ Methoden beschränkt. Für weitere Einzelheiten wird auf die Originalarbeit hingewiesen [48].

4. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der Flugzeitmassenspektrometrie, der Molekularstrahlerzeugung sowie der Ionisationsmethode für das weitere Verständnis der Arbeit dargestellt.

4.1 Komponenten eines Flugzeitmassenspektrometers

Ein typischer Versuchsaufbau zur TOF-Massenspektrometrie ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Aus dem zu analysierenden Prozess (in diesem Fall des HTCVD-Prozesses) wird durch eine Probenahme (rot unterlegter Bereich) eine Gasprobe in das Massenspektrometer eingebracht. Das Massenspektrometer besteht aus den in Abbildung 4.1 dargestellten Komponenten, denen unterschiedliche Aufgaben

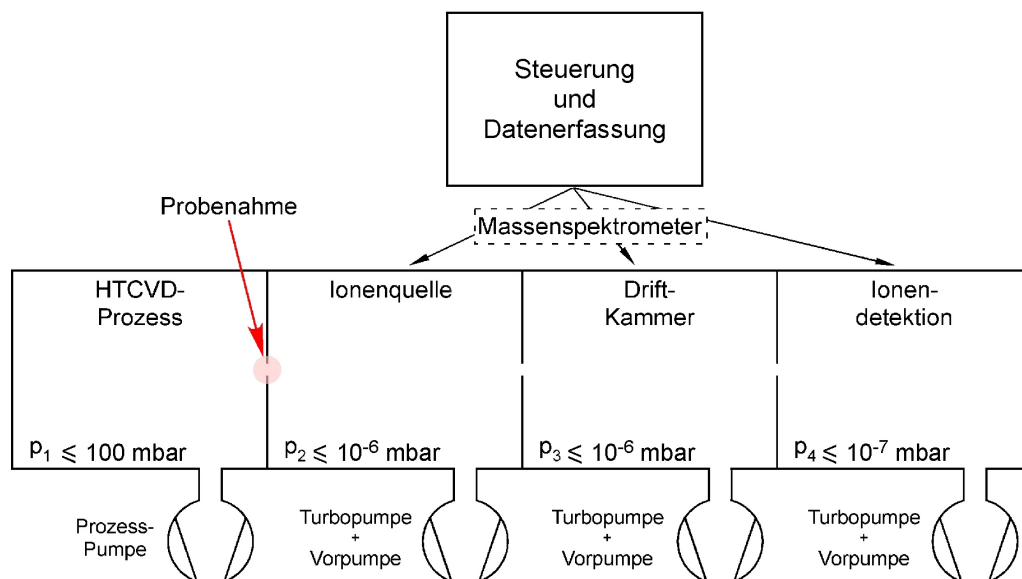


Abbildung 4.1: Massenspektrometrische Untersuchung eines physikalischen oder chemischen Prozesses. Der HTCVD-Prozess findet bei einem Druck p_1 statt, durch eine Probenahme werden Spezies in die Ionenquelle, von dort aus in die Driftkammer und letztendlich in die Detektionskammer überführt und dort detektiert.

zukommen. Das hier schematisch gezeigte Massenspektrometer besteht im Wesentlichen aus drei Kammern in denen unterschiedliche Drücke herrschen. Dabei wird der Prozessdruck von ca. 100 mbar auf den Betriebsdruck des TOF-MS von wenigstens 10^{-6} mbar abgesenkt. In dem HTCVD-Prozess werden bei einem Druck p_1 Spezies unterschiedlicher Masse gebildet, in eine Ionenquelle überführt und dort ionisiert. Anschließend werden die Ionen durch Anlegen von elektrischen Feldern in Richtung Detektionskammer beschleunigt. In der Driftkammer bzw. dem Analysator findet eine Dispersion der Teilchen statt, die aufgrund der unterschiedlichen Masse zu Ladungsverhältnissen der Teilchen zustande kommt. Da alle Kationen mit einfacher Ladung die gleiche kinetische Energie aufnehmen, bewegen sich Ionen kleiner Masse in der feldfreien Driftstrecke des TOF-MS schneller und werden früher als die schweren Ionen vom Detektor detektiert (aus Gleichung 4.1 ersichtlich). Ionen gleicher Masse treffen zu der selben Zeit am Ionendetektor, der Multi Channel Plate (MCP) ein. Die zeitliche Erfassung der Ionensignale geschieht mit Hilfe eines Time-to-Digital Converters oder eines Analog-to-Digital Converters in einem Computer. Das so erhaltene Flugzeitspektrum wird in ein Massenspektrum umgewandelt.

4.2 Grundlagen der Flugzeitmassenspektrometrie

Die Flugzeitmassenspektrometrie beruht darauf, dass geladene Partikel nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis analysiert werden. In Abbildung 4.2 ist dazu ein einfaches Model dargestellt, an Hand dessen das Prinzip erläutert wird. Es werden neutrale Spezies (Atome, Moleküle, Partikel) in ein elektrisches Feld gebracht, wo sie durch Elektronen oder durch Photonen ionisiert werden (zur Ionisation siehe Kapitel 4.5.1). Die Ionisation kann dabei in einem statischen elektrischen Feld erfolgen oder das elektrische Feld kann nach der Ionisation angelegt werden. Findet die Ionisation in einem kleinen Volumenelement statt, kann davon ausgegangen werden, dass die Ionen eine definierte potenzielle Energie E_{pot} besitzen. Beim Verlassen des Feldes wird die potenzielle Energie E_{pot} vollständig in die kinetische Energie E_{kin} umgewandelt. Entsprechend bewegen sich alle Teilchen mit nahezu identischen kinetischen Energien in die feldfreie Driftstrecke hinein. Spezies mit unterschiedlichen Massen besitzen deshalb unterschiedliche Geschwindigkeiten und durchqueren die Driftstrecke unterschiedlich schnell. In Abhängigkeit von der Masse erreichen die Teilchen in der Reihenfolge von leicht bis schwer den Detektor. Es gilt:

$$E_{pot} = e \cdot z \cdot s \cdot E_s = e \cdot z \cdot U_B = \frac{1}{2} m_i \cdot v_i^2 = E_{kin} \quad (4.1)$$

Dabei ist e die Elementarladung, z bedeutet die Ladungszahl des Ions, s ist die Strecke, in der das Teilchen im elektrischen Feld verweilt, U_B die Spannung, mit der

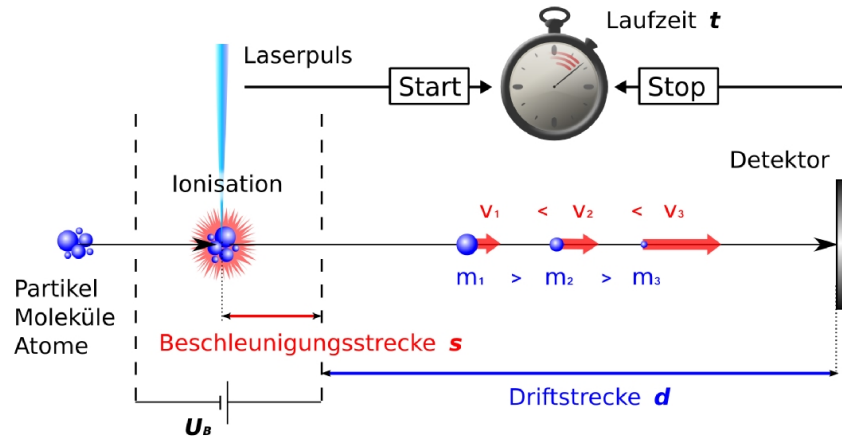


Abbildung 4.2: Prinzip einer Flugzeitmessung. Erstellt in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Kristof Möller.

das Feld aufgebaut wurde, m_i ist die Masse der Ionen und v_i deren Geschwindigkeit. Die Flugzeit im feldfreien Raum ergibt sich aus der Driftstrecke d zu:

$$t = \frac{d}{v} = \frac{d}{\sqrt{\frac{2 \cdot e \cdot z \cdot U_B}{m_i}}} \quad (4.2)$$

Da in der Realität die Ionisation in einem endlichen Volumen stattfindet, befinden sich natürlich nicht alle Teilchen am selben Ort, sondern an unterschiedlichen Positionen. Dadurch haben die Teilchen verschiedene potenzielle Energien, sodass Ionen unterschiedlicher Masse Ionenpakete bilden, die eine zeitliche Ausdehnung besitzen. Das detektierte Signal erfährt daher eine zeitliche Verbreiterung. Sie wirkt sich auf das Auflösungsvermögen R_m des Gerätes aus. Das Auflösungsvermögen ist definiert als:

$$R_m = \frac{m}{\Delta m} \quad (4.3)$$

wobei m die Masse und Δm die Halbwertsbreite der Peaks ist. Da bei Flugzeitmassenspektrometern die einfache quadratische Abhängigkeit $m \propto t^2$ gilt, wird durch Differentiation nach der Zeit $\Delta m \propto 2 \cdot t \cdot \Delta t$ erhalten. Somit erhält man für das Auflösungsvermögen:

$$R_t = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2 \cdot \Delta t} \quad (4.4)$$

Um die Auflösung zu erhöhen, wurden verschiedenen Arten von Massenspektrometern gebaut, in Abbildung 4.3 sind einige der Entwicklungsstufen schematisch dargestellt. Der nun folgende Abschnitt ist an [72] angelehnt. Die Ionisation findet über

eine räumliche Verteilung ΔX statt. Die Abbildung 4.3 a zeigt schematisch, wie erzeugte Ionen in einer einstufigen Elektrodenanordnung beschleunigt werden. In der feldfreien Driftstrecke werden die niederenergetischen Ionen von den hochenergetischen Ionen gleicher Masse überholt. Da dies einer Komprimierung der Ionenwolke in Flugrichtung entspricht, wird dieser Punkt auch Ortsfokus (X_{OF}) genannt. Bei einer einstufigen Ionenquelle entspricht der Abstand X_{OF} der doppelten Beschleunigungsstrecke ($X_{OF} = 2X_{BS}$). Ein typischer Wert für X_{BS} ist etwa 1 cm. Nachdem die Ionenwolke den Ortsfokus passiert hat, dehnt sie sich aus und verhindert somit eine Trennung zu nachfolgenden Ionenwolken größerer Massen. Dieser Umstand ist schematisch im Massenspektrum als ein Signal mit großer zeitlicher Breite dargestellt. Mit einer von Wiley & McLaren [91] vorgestellten Erfindung konnte eine Verbesserung der Auflösung erreicht werden. Sie nutzten eine zweistufige Ionenquelle (Abbildung 4.3 b) und konnten durch die Variation der Abzugsfelder die Lage des Ortsfokus in Flugrichtung der Ionen frei wählen. Wird nun der Detektor im Ortsfokus positioniert, so ergibt das eine Verbesserung der Massenauflösung um eine Größenordnung. Da dafür die Abzugsfelder relativ schwach sein müssen, treten andere Effekte wie z. B. die thermische Geschwindigkeitsverteilung, die freiwerdende kinetische Energie aus der Fragmentierung oder Beschleunigung durch Raumladungseffekte in Erscheinung, die die Massenauflösung beeinträchtigen. Wiley & McLaren versuchten dieses Problem zu umgehen, indem sie den Ionenabzug bewusst verzögerten. Dadurch können sich Ionen mit einer höheren Geschwindigkeit zu einem Ort zu bewegen, an den beim Einschalten des Abzugsfeldes ein höheres Potenzial herrscht. Somit werden anfängliche kinetische Energien teilweise durch höhere bzw. niedrigere potenzielle Energien kompensiert; der Effekt ist jedoch nicht massenunabhängig. Durch die Erfindung des Reflektrons durch Mamyrin et al. [112] konnten die unterschiedlichen Energiefehler kompensiert werden, sodass die Auflösung weiter gesteigert werden konnte. Bei Benutzung eines Reflektrons (Abbildung 4.3 c) kann der Ortsfokus relativ nahe an der Ionenquelle liegen, weiterhin können durch Anlegen von großen Beschleunigungsfeldern Raumladungseffekte klein gehalten werden. Nach der Beschleunigung in der zweifachen Ionisationsstufe gelangen die Ionen in die feldfreie Driftstrecke und passieren den Ortsfokus, anschließend gelangen die Ionen in das Reflektron und werden in dem Gegenfeld des Ionenreflektors abgebremst und reflektiert. Da Ionen gleicher Masse leicht unterschiedliche kinetische Energien aufgrund ihrer Lage im Ionisationsvolumen bzw. durch anfängliche Bewegungsenergie besitzen, gelangen diese unterschiedlich weit in das Reflektron. Dabei dringen Ionen mit höherer Energie weiter in das Reflektron ein als Ionen mit geringerer Energie. Dieser Effekt führt zu einer Ausdehnung der Ionenwolke, aber die Verweilzeit der langsameren Ionen im Reflektron ist kleiner als die der schnellen Ionen, sodass Flugzeitunterschiede kompensiert werden. Die langsamen Ionen tre-

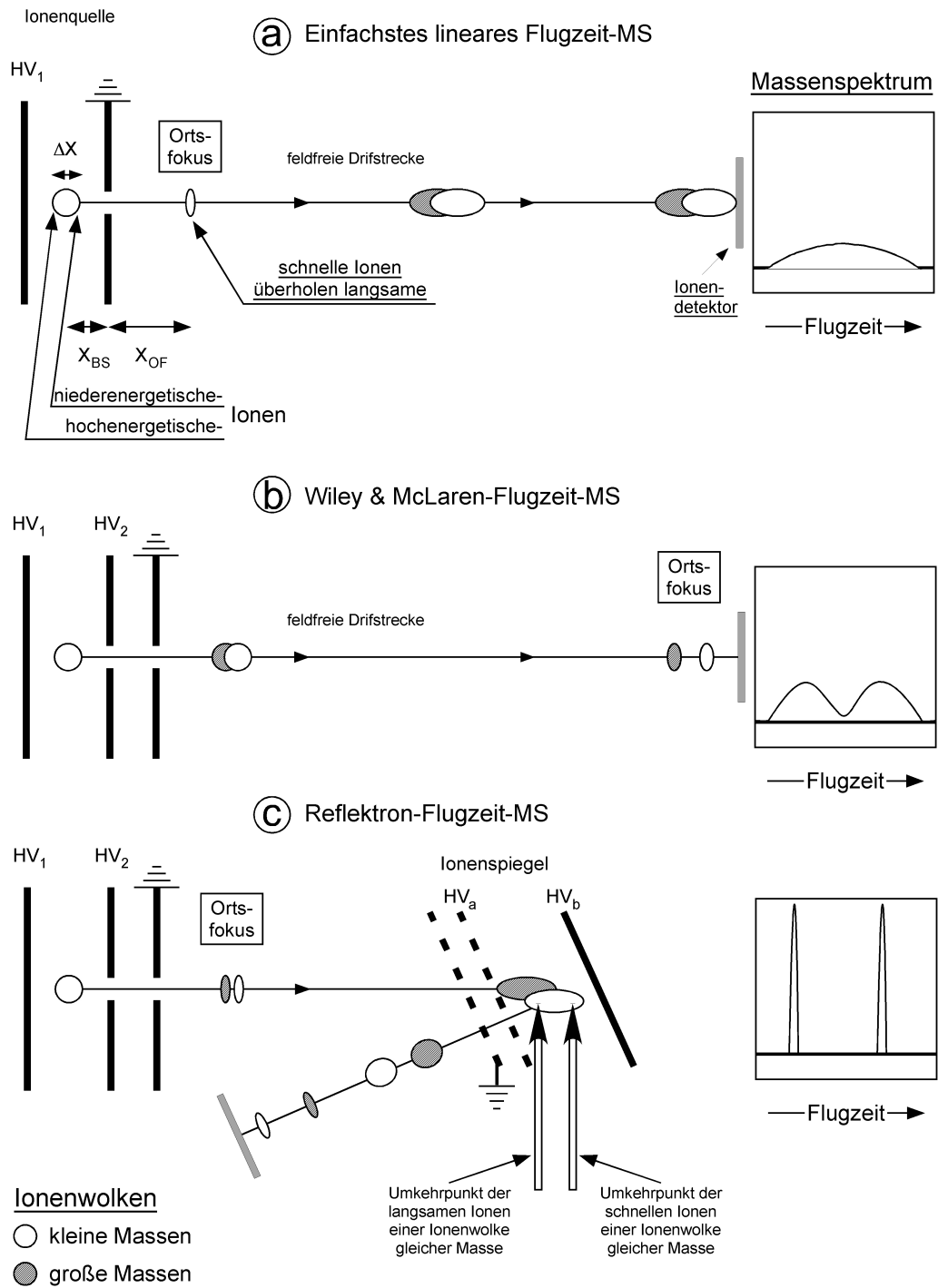


Abbildung 4.3: Drei Entwicklungsstufen der Flugzeitmassenspektrometrie a–c. Die Position des Ortsfokus der Ionenquelle bzw. seiner Abbildung ist entscheidend für die Massenauflösung [72].

ten früher aus dem Reflektron aus als die schnellen, obwohl die schnelleren früher in dieses eingetreten sind. Die Felder des Reflektrons können so abgestimmt werden, dass die langsamen und die schnellen Ionen eines Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses gleichzeitig am Detektor eintreffen.

4.3 Begründung für die Auswahl der Analyse-methode

Am Lehrstuhl für Nanopartikel-Prozesstechnik existieren bereits einige Erfahrungen mit der Prozessanalyse der Chemical Vapour Synthesis (CVS) von nanokristallinem Siliziumkarbid mit Hilfe eines Aerosolmassenspektrometers (AMS) [48]. In dieser Arbeit wird die Gasphase im HTCVD-Reaktor untersucht werden, um den Wachstumsmechanismus des SiC-HTCVD-Prozesses zu analysieren. Das AMS konnte nicht eingesetzt werden, da es eine Detektionslücke in einem mittleren Massenbereich aufweist, wie in Tabelle 4.1 gezeigt wird. Deshalb wurde als Analysetechnik ein TOF-MS gewählt. Es erlaubt typischerweise Messungen in einem großen Massen- und Konzentrationsbereich mit hoher Empfindlichkeit, d. h. molekulare und partikulare Spezies können mühelos gleichzeitig detektiert werden [72]. Damit ist das TOF-MS für die Charakterisierung der Zusammensetzung der Gasphase gut geeignet, da bei den Messungen sowohl die Größenverteilung und die Identität als auch die Konzentration einzelner Spezies unbekannt sind. Daher wurde für die genannten Anforderungen speziell ein TOF-MS von der Firma Kaesdorf angefertigt. Es hat folgende Spezifikationen: Auflösung bis zu $R = \frac{m}{\Delta m} = 5000$, Massenbereich bis zu 1.000.000 u (u: atomare Masseneinheit).

Tabelle 4.1: *Vergleich zwischen TOF-MS und AMS*

	TOF-MS	AMS	
		Quadrupol MS	Partikel MS
Messbereich	1 – 10 ⁶ u	1 – 300 u	10 ⁴ – 10 ⁷ u
Auflösung R	5000	≈ 300	10

4.4 Grundlagen der Molekularstrahlerzeugung

Die Molekularstrahlerzeugung geht auf die theoretische Arbeit von Kantrowitz und Grey [60] zurück, deren Idee darauf basierte, mit einer geeignet geformten Blende, einem sog. Abschäler (Skimmer), den Kern einer Überschallexpansion in ein Hochvakuum störungsfrei zu überführen. Wie in Abbildung 4.4 gezeigt, entsteht eine Überschallexpansion, wenn ein Gas aus einem Gebiet mit höherem Druck p_1 durch eine Öffnung mit dem Durchmesser d ins Vakuum p_2 expandiert. Jedoch muss d wesentlich größer als die mittlere freie Weglänge λ der Teilchen sein. Die Ersten, die diese Idee experimentell verfolgten, waren Kistiakovsky und Slichter [61]. Allerdings standen ihnen Pumpen mit geringer Saugleistung zur Verfügung, sodass sie

keine Überschallexpansion erzeugen konnten. Erst Becker und Bier [62] konnten die Molekularstrahlversuche etablieren, da ihnen Pumpen mit größerer Saugleistung zu Verfügung standen. Die Theorie der Überschallexpansion ist in vielen Monografien beschrieben [63][64][65], sodass die folgende Beschreibung an [66] angelehnt ist. Während der Expansion wird die thermische Energie des expandierenden Gases bei der Erzeugung der Überschallströmung weitgehend in gerichtete Strömungsenergie umgewandelt. Dadurch erhält man Molekularstrahlen mit einer hohen Teilchenstromdichte als Folge einer einheitlichen Teilchengeschwindigkeit. Der Effekt beruht darauf, dass mit kleiner werdendem Verhältnis der mittleren ungeordneten Geschwindigkeitskomponente zur gerichteten Strömungsgeschwindigkeit die Zahl der Stöße der Teilchen im Molekularstrahl untereinander abnimmt. Ob Teilchen (Atome, Moleküle) aus einem Reservoir mit dem Druck p_1 in eine Kammer mit dem Druck p_2 über eine Öffnung mit dem Durchmesser d effusiv oder als Molekularstrahlexpansion eintreten, wie in Abbildung 4.4 gezeigt, kann durch die Knudsenzahl

$$Kn = \frac{\lambda}{d} \quad (4.5)$$

bestimmt werden. Sie wird aus dem Verhältnis der mittleren freien Weglänge λ zum Durchmessers d der Düse des Reservoirs bestimmt, aus dem die Teilchen austreten. Ist $Kn > 0,5$, wird ein effusiver Strahl erhalten. Zwischen den Teilchen finden keine Stöße statt, nachdem sie aus dem Reservoir ausgetreten sind. Ist jedoch $Kn < 0,01$ findet eine Molekularstrahlexpansion statt. Sie beruht darauf, dass die Teilchen in und nach der Düse häufig aneinander stoßen, wobei deren ungeordnete Bewegung in einen gerichteten Molekularstrahl umgewandelt wird. Im Verlauf der Molekularstrahlbildung sinkt die Zahl der Stöße der Teilchen untereinander. Aus dem Molekularstrahl wird mit einem Skimmer aus dem Kernbereich der Expansion ein freier Molekularstrahl expandiert. In dem Reservoir haben die Spezies eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung (rot), nachdem diese den Skimmer passiert haben, haben sie eine modifizierte Maxwell-Verteilung mit einer sog. Translationstemperatur T_{\parallel} , die ein Maß für die Breite der Geschwindigkeitsverteilung um die Flußrichtung u bedeutet (blau) [58]. Experimentell konnte gezeigt werden, dass bei Molekularstrahlerzeugung mit Düsen wesentlich höhere Teilchenstromdichten mit schmalen Geschwindigkeitsverteilungen erhalten werden als durch Effusion eines Gases aus einem Ofenspalt. Ein Überschallfreistrahler zeichnet sich durch zwei Besonderheiten aus. Zum einen wird die Flussgeschwindigkeit des Strahles größer als die Schallgeschwindigkeit, zum anderen bilden sich Schockwellen aus, da die Teilchen aus der Düse in das Ruhegas (Restgasdruck) des Vakuums eindiffundieren und gebremst werden. In der Schockwellenregion herrschen große Druck-, Temperatur- und Geschwindigkeitsgradienten. Wie in Abbildung 4.5 gezeigt, wird der Freistrahler

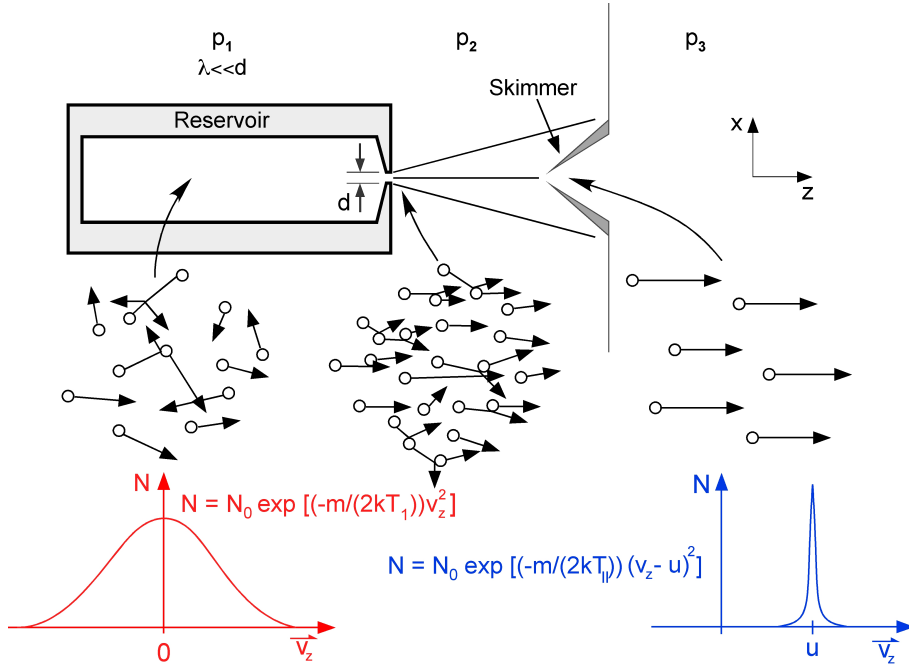


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Entstehung einer Überschallexpansion eines Gases durch eine Düse (nach [58] überarbeitet). Damit eine Überschall-expansion stattfinden kann, muss gelten: $p_1 \gg p_2$ und $\lambda \ll d$.

konzentrisch von dem Barrel-Shock umgeben, in der Ausbreitungsrichtung wird er von der Machschen Scheibe begrenzt, die ebenfalls aus einer Schockwelle besteht. Der Abstand x_{MS} (Abstand Düsenöffnung zur Mach Disc Shock wie in Abbildung 4.5 dargestellt) kann für einfache Lochdüsen mit folgender Formel berechnet werden [113].

$$x_{MS} = \frac{2}{3} \cdot d \cdot \sqrt{\frac{p_1}{p_2}} \quad (4.6)$$

Dieser wächst mit dem Reservoir-Druck p_1 bzw. fällt mit zunehmendem Druck p_2 . Innerhalb des Barrel Shocks ist die sogenannte Ruhezone, aus der die Spezies mit Hilfe eines Skimmers (wie in Abbildung 4.4 dargestellt) herausgeschält und zur weiteren Analyse überführt werden sollen.

Der Stoffmengenstrom $\frac{dn}{dt}$ durch eine Düse kann für eine isentrope adiabatische Expansion durch die Formel

$$\frac{dn}{dt} = A \cdot p_0 \cdot \sqrt{\frac{\gamma}{M \cdot R \cdot T_0}} \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \quad (4.7)$$

ausgedrückt werden [113]. Hier entspricht A der Fläche der Düsenöffnung, γ ist das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten $\frac{c_p}{c_v}$, M ist die molare Masse, R die Gaskonstante, n ist die Stoffmenge und T_0 entspricht der Temperatur im Reservoir.

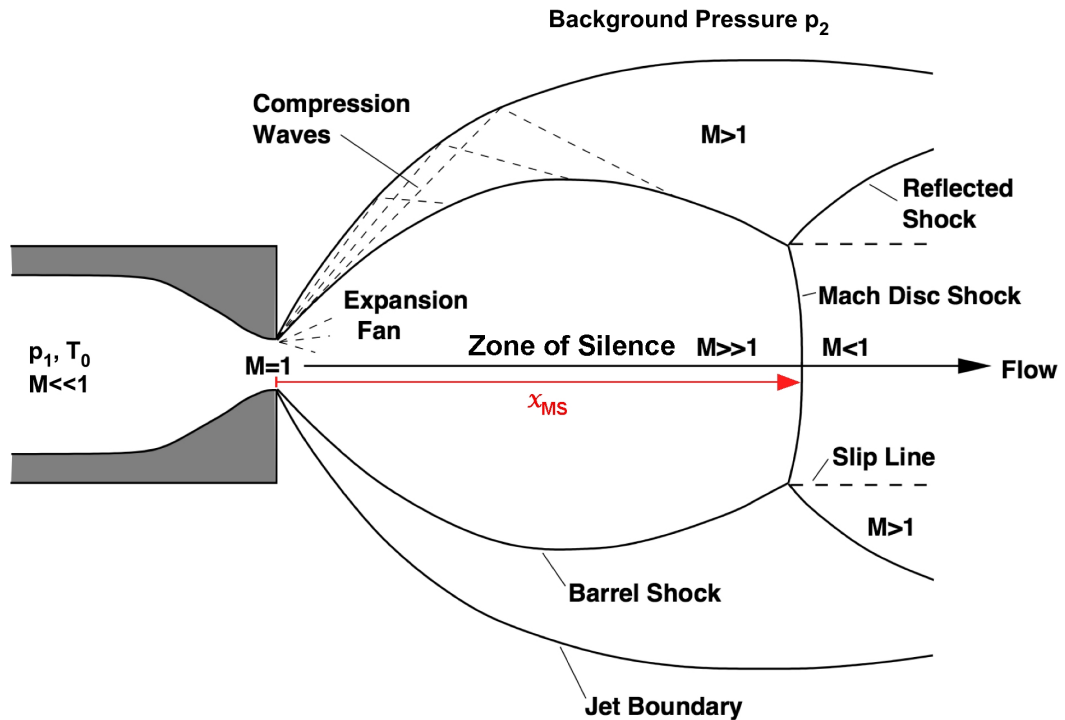


Abbildung 4.5: Darstellung einer Molekularstrahlexpansion nach [113]. Zur Erzeugung eines freien Molekularstrahls sollte der Skimmer innerhalb der Ruhrzone der sogenannten Zone of Silence eingebracht werden. In rot ist der Abstand x_{MS} der Düsenöffnung zur Machschen Scheibe (Mach Disc Shock) eingezeichnet.

4.5 Ionisationsmethode

Es gibt unterschiedliche Arten um Atome, Moleküle oder Partikel zu ionisieren. Hier wird die Elektro- und Photoionisation beschrieben, für andere Methoden wird auf weiterführende Literatur [116] verwiesen.

Um ein Elektron aus dem Elektronensystem von Atomen oder Molekülen zu entfernen, ist eine bestimmte Energie nötig, sie wird als Ionisationsenergie bezeichnet. Eines der gängigsten Verfahren, das in der Massenspektrometrie eingesetzt wird, um Ionen zu erzeugen, ist die Elektronenstoß-Ionisation (EI). Zunächst werden freie Elektronen thermisch erzeugt und mit Hilfe eines Feldes beschleunigt. Die kinetische Energie wird so gewählt, dass sie zur Ionisation der zu detektierenden Spezies ausreicht. Meistens wird eine Elektronenenergie von 70 eV gewählt, denn bei dieser Energie besitzen die Ionisationsquerschnitte ein Maximum [116][117]. In dieser Arbeit wurde jedoch die Laserionisation verwendet.

4.5.1 Laserionisation

Da das emittierte Licht eines Lasers monochrom, zeitlich und räumlich kohärent ist, kann es mit Hilfe von Spiegeln an beliebige Orte gelenkt werden. Zur Ionisation können verschiedene Laser unterschiedlicher Wellenlänge eingesetzt werden, z. B. NdYag-Laser mit Wellenlängen von 355 nm oder 266 nm oder Excimerlaser mit unterschiedlichen Gasfüllung und Wellenlängen von 248 nm und 193 nm. Hier wird ein Excimerlaser mit 248 nm (5 eV) eingesetzt. Fuke et. al [79] haben gefunden, dass die Ionisationspotenziale von Si-Clustern mit einer Größe von bis zu 45 Si-Atomen größer sind als 5,4 eV. Weiterhin konnte Pellarin et al. [80] unterhalb von 6,4 eV keine $(SiC)_n$ -Cluster mit $n \leq 15$ nachweisen. Obwohl die Ionisationsenergie der hier betrachteten Spezies mit $\frac{m}{z} < 1000$ also vermutlich über der Energie der Photonen von 7 eV liegt, kann dennoch Ionisation stattfinden, wenn mehrere Photonen zur Ionisation beitragen. In der Literatur wird dieser Prozess als Multiphotonen-Ionisation [116] bezeichnet. Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden. Zum einen gibt es die nicht-resonante Ionisation mit einer sehr geringen Effizienz, zum anderen die Resonanzabsorption, deren Effizienz um einige Größenordnungen höher ist. An Hand von Abbildung 4.6 werden die resonante Mehrphotonenionisation (REMPI), die nicht resonante Mehrphotonenionisation (MPI) und die direkte Einphotonenionisation veranschaulicht. Im Beispiel I. der 1+1 resonanzverstärkten Multiphotonen-Ionisation [116] wird durch Absorption eines Photons ein resonanter angeregter Zustand erreicht, bei Absorption eines weiteren Photons wird das System (Atom, Molekül) ionisiert. Es gibt auch noch resonante 1+2 REMPI-Prozesse (III.) bzw. resonante 1+1' REMPI-Verfahren (IV.), bei denen drei gleiche bzw. zwei unterschiedliche Photonen benötigt werden, um eine Ionisation zu erreichen. Bei einem nicht resonanten MPI-Prozess (II.) wird zunächst das Molekül durch ein Photon in einen Zustand gebracht, der über dem Grundzustand S_1 liegt, dieser Zustand ist sehr kurzlebig. Um das Elektron aus dem System zu entfernen, muss ein weiteres Photon das Elektron in das Kontinuum überführen, bevor das System durch Energieabgabe in seinen Grundzustand übergeht. Für gezielte REMPI-Experimente müssen die Energieniveaus der Spezies bekannt sein. Dies ist bei den hier betrachteten Partikeln und Molekülen nicht der Fall, daher treten hier vermutlich zumeist MPI-Prozesse auf, die nur geringe Ionisationsraten erzielen.

4.6 Detektionsmethode

Die einfachste Möglichkeit Ionen nachzuweisen, ist die Benutzung einer Elektrode in Form eines Bechers, eines sogenannten Faraday-Cups. Ionen geben ihre Ladung ab, wenn sie auf den Faraday-Cup treffen. Der abfließende Strom über die Elektrode

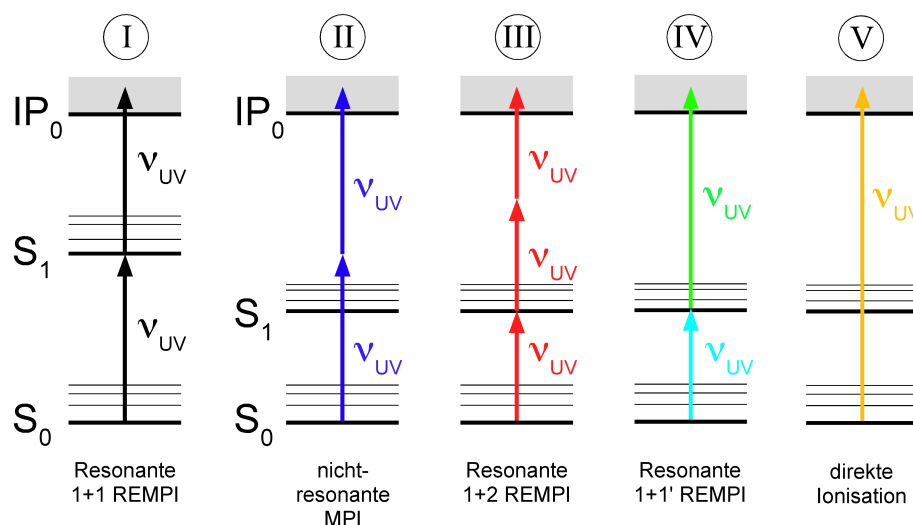


Abbildung 4.6: Photoionisations-Schema nach [116], resonante und nicht resonante Mehrphotonenprozesse an Beispielen mit Photonen gleicher Wellenlänge I., II. und III. sowie mit unterschiedlichen Wellenlängen IV. Im Vergleich dazu ist in Beispiel V der Fall der direkten Einphotonen-Ionisation gezeigt, d. h. ein Photon mit ausreichender Energie kann ein System (Atom, Moleküle, Teilchen) ionisieren.

wird mit einem Strom-Spannungs-Wandler (Elektrometerverstärker) in eine dem Ionenstrom proportionale Spannung überführt. Dabei ist der Elektrometerverstärker direkt mit dem Analysator verbunden, sodass das Ausgangssignal dem Datenauswertesystem zugeleitet werden kann [3].

Die Detektion der Spezies, die aus dem HTCVD-Reaktor in das Massenspektrometer transferiert werden, werden durch eine MCP (Multi Channel Plate) bzw. Mikrokanalplatte detektiert. Der Aufbau und die Funktionsweise werden im folgenden beschrieben. MCPs haben eine Dicke von ca. 1 mm. Sie können rechteckige oder auch kreisförmige Ausmaße mit einer Fläche von bis zu 80 cm^2 haben. Sie bestehen aus einer sehr großen Anzahl von Kanälen, die einen Durchmesser von wenigen Mikrometern haben. Die Kanäle bestehen aus Siliziumdioxid. Auf ihrer Innenseite ist eine Widerstandsschicht aus Bleioxid aufgebracht [116] [21]. Die hochohmige Schicht hat zwei Funktionen: Zum einen wirkt sie als Spannungsteiler und zum anderen als Sekundärelektronenemitter. In Abbildung 4.7 ist eine einzige Mikrokanalröhre einer MCP dargestellt. Trifft ein Ion auf die kathodenseitige Kanalwand, so löst es Sekundärelektronen aus. Diese werden aufgrund des Potenzialunterschieds in Richtung des höheren Potenzials beschleunigt und treffen wieder auf die Wand und lösen weitere Sekundärelektronen aus. Der Prozess setzt sich lawinenartig fort, sodass am Ausgang der Anode ein Ladungsstoß nachweisbar ist. Der Ausgangsstrom wird in ein Spannungssignal umgewandelt, das wiederum mit einem Analog-Digital-Wandler in einen Intensitätswert übersetzt wird [116].

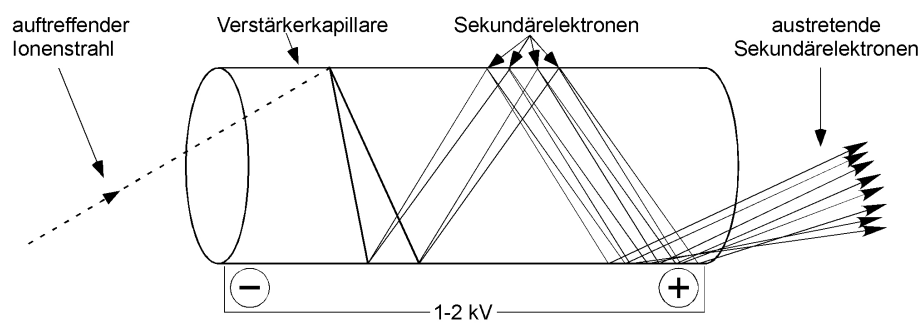


Abbildung 4.7: *Lineare Mikrokanalröhre bzw. Elektronenvervielfacherröhre überarbeitet aus [116].*

5. Entwicklung und Aufbau eines Instruments zur *in-situ* Untersuchung des Siliziumkarbid-HTCVD-Wachstumsprozesses

Die molekularen Vorgänge des SiC-Wachstumsprozesses (Einkristallwachstum) sind bisher kaum *in-situ* untersucht worden. Im Rahmen dieser Dissertation sollte eine Möglichkeit entwickelt werden, ein Flugzeitmassenspektrometer mit dem HTCVD-SiC-Wachstumsreaktor zu verbinden. Durch diese *in-situ*-Online-Prozessanalyse können folgende Fragen geklärt werden:

1. Was sind die eigentlichen Wachstumsspezies?
2. Welches Temperatur-Zeit-Profil erzeugt am Ort der Epitaxie unter sonst gleichen Bedingungen die geringste Partikeldichte?
3. Was ist die kleinste Partikelgröße, die noch zu defektarmen Einkristallwachstum führt?
4. Wie lassen sich die Partikelgröße und ihre Sublimation beeinflussen?
5. Woraus bestehen die Partikel?
6. Was entsteht bei Ätzprozessen?

Im Folgenden wird der Aufbau zur massenspektrometrischen *in-situ* Untersuchung des SiC-HTCVD-Verfahrens beschrieben. Die Herausforderungen an den Aufbau bestehen in den großen Temperatur- und Druckunterschieden zwischen Reaktor und dem Analysator, die es erfordern, eine repräsentative Gasprobe in mehreren Schritten in das Hochvakuum zu expandieren. In Abbildung 5.1 ist der Gesamtaufbau gezeigt. Er besteht im Wesentlichen aus zwei Hauptkomponenten: dem HTCVD-Reaktor und dem Flugzeitmassenspektrometer. Mit Hilfe eines Verbindungsflansches werden die Komponenten miteinander verbunden. Die Prozessanalyse des SiC-Wachstums erfolgt durch Probenahme, und durch eine Molekularstrahlexpansion. Die Teilchen, die aus dem HTCVD-Reaktor in das Massenspektrometer überführt werden, werden durch einen Laser ionisiert (falls sie neutral sind) und so für die

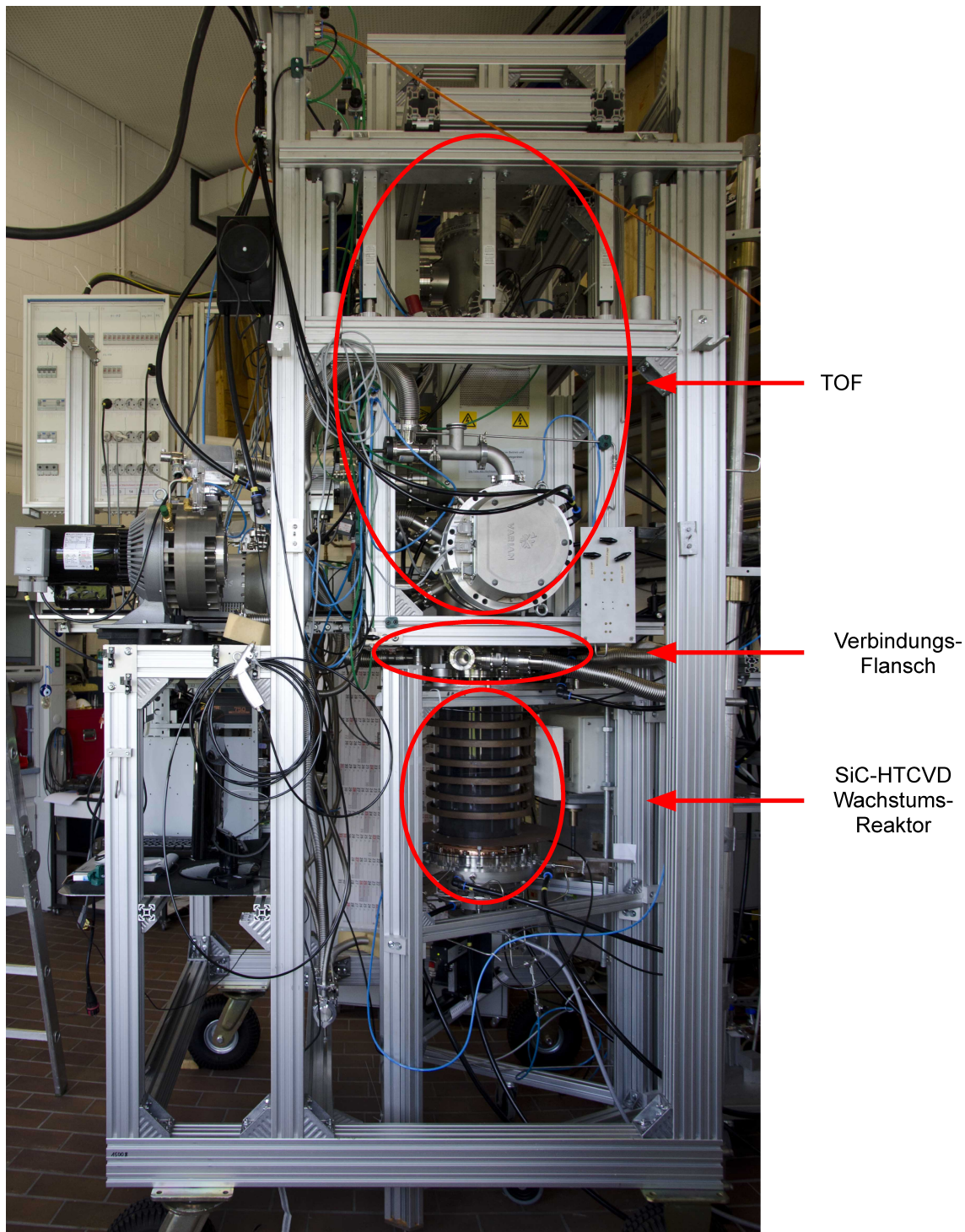


Abbildung 5.1: Foto des Gesamtaufbaus aus seitlicher Sicht: Der SiC-HTCVD-Reaktor ist durch den Verbindungsflansch mit dem Flugzeitmassenspektrometer verbunden.

Analyse im Massenspektrometer vorbereitet. Der experimentelle Aufbau ist hochkomplex und hat mehrere Optimierungsphasen durchlaufen. Daher soll der Optimierungsprozess aufgezeigt werden bzw. auf den jetzigen Aufbau eingegangen werden.

Die Probenahme sollte an dem Ort des SiC-Wachstums über einer Öffnung in einem Graphittopf, der sich im Reaktor befindet, stattfinden. Die ursprüngliche Idee sah vor, dass die Gasprobe mit Hilfe einer kontinuierlichen Molekularstrahlexpansion (siehe Kapitel 4.4) entnommen werden sollte. Unter Zuhilfenahme eines Skimmers wird aus dem Kernbereich des Molekularstrahls ein freier Molekularstrahl abgeschält und zur weiteren Analyse in das Flugzeitmassenspektrometer überführt. Eine Voraussetzung zur Entstehung einer Molekularstrahlexpansion aus dem Reaktor in die Expansionskammer (erste Kammer des Massenspektrometers) ist, dass der Druck um mehrere Größenordnungen, d. h. auf 10^{-3} bis 10^{-4} mbar gesenkt wird (siehe Kapitel 4.4). Es sollte eine trockenlaufende Pumpe mit einem sehr großen Saugvermögen eingesetzt werden. Die Pumpen, die in diesen Druckbereich gelangen können, waren viel zu groß und nicht labortauglich. Des Weiteren war es mit diesen Pumpen nicht möglich, das SiC-Wachstum bei Prozessdrücken von bis zu 1000 mbar zu untersuchen. Daher wurde unter anderem im Rahmen dieser Arbeit eine neue Methode auf Basis der bekannten gepulsten Molekularstrahlprobennahme entwickelt. Dazu wurde eine Düse entwickelt, die unter den extremen Wachstumsbedingungen des SiC einen gepulsten Freistrahle erzeugt (Kapitel 4.4). Die Düse besteht aus zwei ineinander geschobenen Graphitzylindern mit einem Loch außerhalb der Achse. Durch schnelle Rotation des inneren relativ zum äußeren Zylinder wird nur noch für kurze Zeit Gas in das Massenspektrometer eingelassen. So können die Vakuumkammern des Massenspektrometers trotz hohen Prozessdrucks unter den für die Analyse notwendigen Hochvakuumbedingungen mit den zur Verfügung stehenden Pumpen betrieben werden. Trotz anfänglicher Schwierigkeiten konnte das System erfolgreich getestet werden. Die einzelnen Komponenten des Gesamtaufbaus (Abbildung 5.1) werden in den folgenden Abschnitten näher beschrieben.

5.1 Aufbau und Betrieb des SiC-HTCVD-Wachstumsreaktors

Der HTCVD-Reaktor für das Siliziumkarbid-Wachstum wird in Abbildung 5.3 gezeigt. Dieser ist im Rahmen des Gemeinschaftsprojektes „Energie-effiziente Züchtung defektarmer Siliziumkarbid-Kristalle (SiC) für Hochleistungsbaulemente“ im Industriemaßstab ausgelegt worden. Die Bearbeitung des Projektes beinhaltete zwei experimentelle Teilprojekte (in-situ Thermogravimetrie sowie in-situ Massenspektrometrie) und eine theoretische Arbeit (Numerische Simulation). Der HTCVD-Reaktor ist größtenteils im Rahmen der Dissertation von Ahmed Elhaddad [122] und der vorliegenden Dissertation konstruiert und aufgebaut worden. Da das SiC-Wachstum sowohl anhand von Thermogravimetrie als auch massenspektrometrisch untersucht

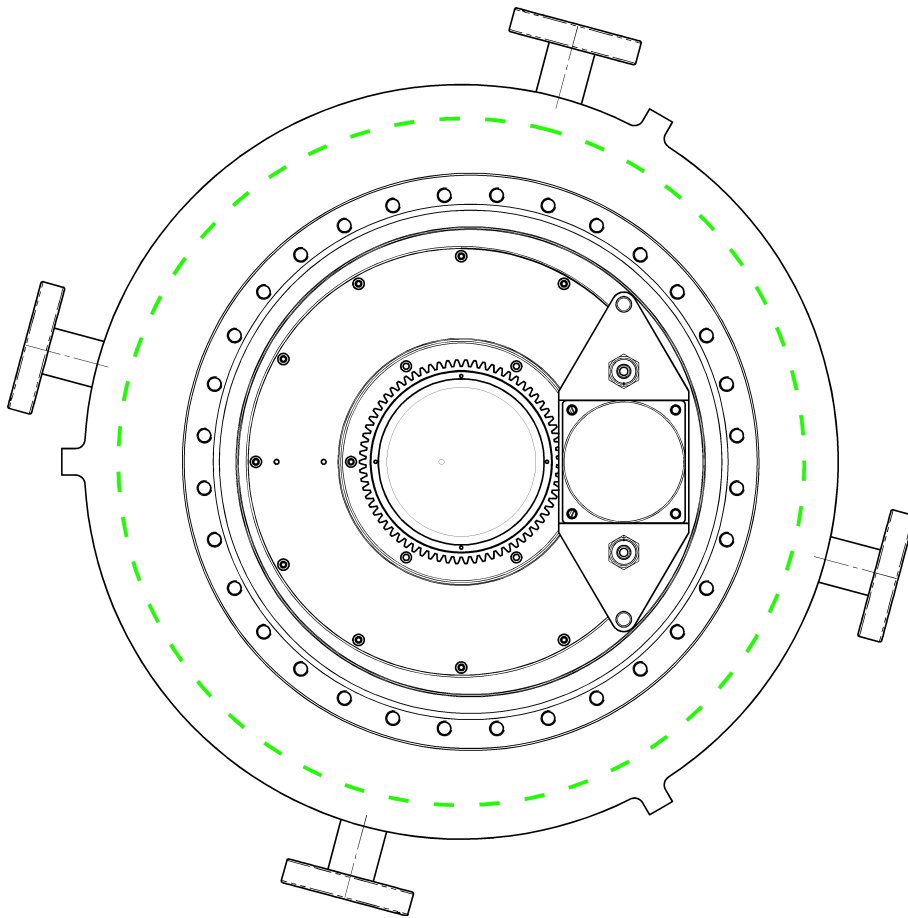


Abbildung 5.2: Skizze des Verbindungsflansches aus der Draufsicht der mit dem Flugzeitmassenspektrometer verbunden wird. Die Basis (außerhalb des grün gestrichelten Kreises) des Verbindungsflansches ist für den Thermogravimetrie und der in-situ Flugzeitmessung gleich. Innerhalb des gestrichelten Kreises unterscheiden diese sich.

werden sollte, sind zwei verschiedene Verbindungsflansche als Übergang zu den jeweiligen Messinstrumenten konstruiert worden. Sie haben die gleiche Basis und unterscheiden sich nur von oben. In Abbildung 5.2 ist der Verbindungsflansch schematisch von oben gezeigt. Innerhalb des grün gestrichelten Kreises unterscheidet sich der Massenspektrometrie-Flansch vom Thermogravimetrie-Versuchs-Flansch. Somit konnten die Untersuchungsmethoden durch Wechseln des oberen Flansches an den Reaktor angekoppelt werden.

Der Reaktor befindet sich in einem Gestell (Bosch Rexroth AG Profile), das die Standfläche eines gleichschenkligen Dreiecks mit einem Schenkelmaß von ca. 900 mm hat und dessen Höhe ca. 1500 mm beträgt. Die Standbeine sind untereinander mit jeweils drei Profilen verbunden. Der Reaktor ist aus einem unteren und einen oberen Flansch (Verbindungsflansch) aufgebaut, zwischen denen sich ein Quarzglaszylinder (Aachener Quarzglas) mit der Länge $l = 610$ mm, einem Außendurchmesser $d_a = 274$ mm und dem Innendurchmesser $d_i = 258$ mm befindet. Die Komponenten sind

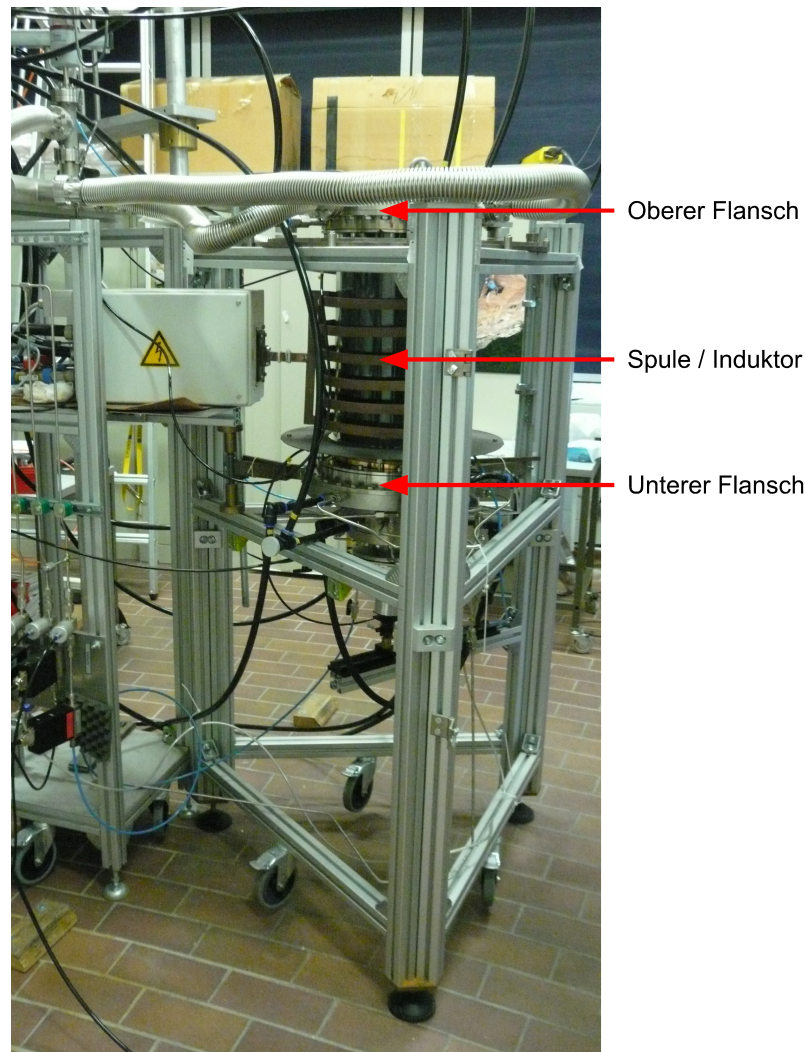


Abbildung 5.3: Seitliche Ansicht des Reaktors. Bestehend aus unterem Flansch (Gaszufuhr), Quarzglas (Körper) und dem oberen Flansch (Absaugung). Geheizt wird durch Induktion, mit Hilfe einer Spule/Induktor. Innerhalb des Quarzglases befindet sich ein Graphitrohr/Suszeptor, der mit Graphitfilz umwickelt ist und durch das Quarzglas zu sehen ist.

in Abbildung 5.4 gezeigt. Im oberen Bild ist die Ansicht des oberen Flansches von unten gezeigt, im unteren Bild der untere Flansch aus der Ansicht von oben. Im mittleren Bild ist die Ansicht von oben gezeigt. Der Quarzglaszylinder steht auf der Fläche des unteren Flansches. In dem Quarzglaszylinderrohr befindet sich mittig der Suszeptor, ein Graphitrohr mit der Länge $l = 608$ mm einem Außendurchmesser $d_a = 154$ mm und dem Innendurchmesser $d_i = 130$ mm (SGL Carbon Ringsdorf). Es ist mit Graphitfilz (SGL Carbon) als Isolationsmaterial umwickelt. Da die Versuche bei Drücken stattfinden, die geringer als der Umgebungsdruck sind, werden die Flansche mittels eines O-Rings zum Quarzglas hin gedichtet. Die Dichtung erfolgt durch Festziehen des Anpressrings an dessen Gegenpart. Die Dichtung wird durch Pressung des dazwischenliegenden O-Rings erreicht (siehe Abbildung 5.5). Die Präkursoren,

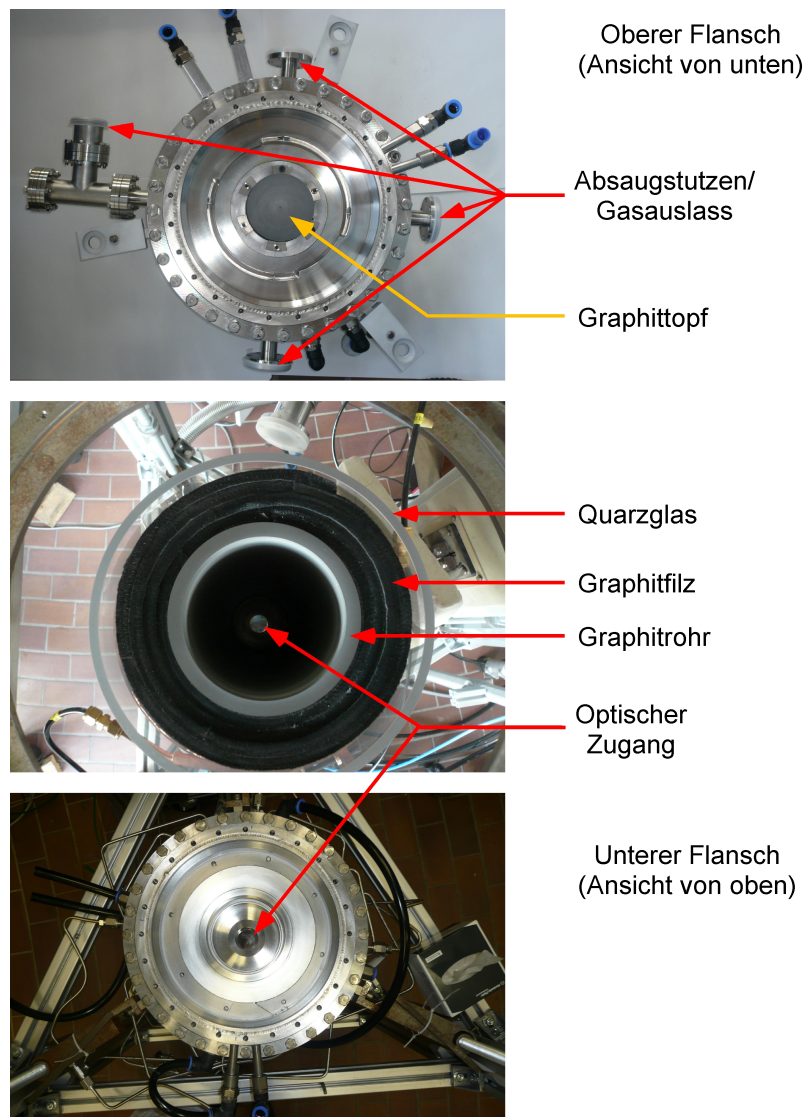


Abbildung 5.4: Elemente des HTCVD-Reaktors. Oben: Oberer Flansch von unten abgebildet, mittig befindet sich der Graphittopf. Unten: Unterer Flansch von oben abgebildet, der Reaktionsraum kann durch den optischen Zugang beobachtet werden. Mitte: Elemente des Reaktors von innen nach außen Graphitrohr, Graphitfilz und das Quarzglas auf dem unteren Flansch stehend.

die für das SiC-Wachstum benötigt werden, werden aus dem unteren Flansch in den Reaktor eingeleitet. Des Weiteren ist es möglich, mit Hilfe eines optischen Zugangs im unteren Flansch in den Reaktor zu blicken und z. B. Temperaturmessungen vorzunehmen (Abbildung 5.4 unten).

Optimierung von Komponenten des HTCVD-Reaktors:

1) Es wurde eine neue Kühlvorrichtung zum Schutz der O-Ringe (Material: Viton Einsatztemperatur max. 200 °C) installiert, da die ältere Kühlung (Abbildung 5.5 b) einen nicht ausreichenden Schutz gegen die Temperatureinwirkung zeigte. Das Ziel

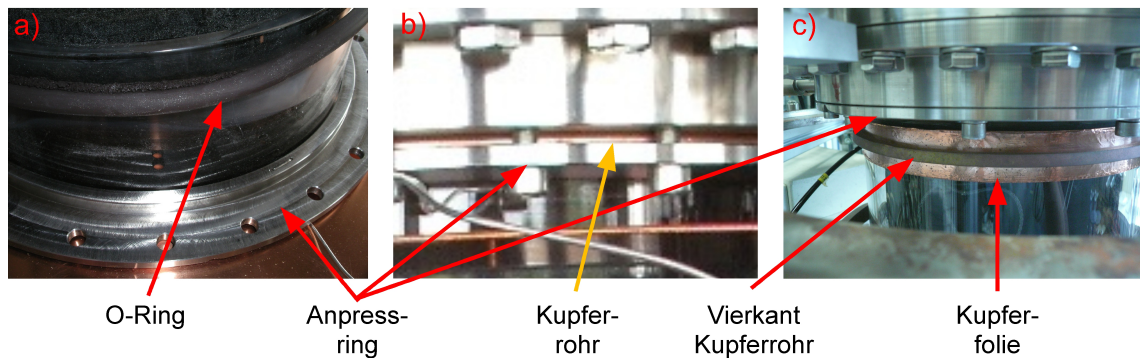


Abbildung 5.5: Gezeigt ist die Kühlvorrichtung zum Schutz des O-Rings vor Wärmeeinwirkung. In a) ist ein O-Ring gezeigt, der durch Wärmeeinfluss einen irreversiblen Schaden genommen hat. In b) ist ein Ansatz gezeigt um dieses zu verhindern, c) zeigt den erfolgreichen Ansatz, die Wärme abzuführen, bevor diese den O-Ring erreicht.

war es, die ankommende Wärme am O-Ring soweit abzuführen, dass der O-Ring keinen Schaden nimmt. Zunächst wurde daher ein Wasser-durchflossenes Kupferrohr zwischen Anpressring und dessen Gegenpart gepresst. Die geringe Kühlung hatte jedoch zur Folge, dass nach wenigen Versuchen die O-Ringe Ermüdungserscheinungen wie z. B. Verformungen aufwiesen oder auch aufquollen, wie in der Abbildung 5.5 a gezeigt. Da die O-Ringe einen irreversiblen Schaden erlitten, konnten sie nicht mehr genutzt werden, da bereits leichte Undichtigkeiten bei der Umwandlung von SiH_4 die Betriebssicherheit beeinträchtigen. Im nächsten Ansatz wurde Kupferfolie (Abbildung 5.5 c) mehrfach um das Quarzglas unterhalb des oberen Flansches bzw. oberhalb des unteren Flansches gewickelt und von einem wasserdurchflossenen Vierkantrohr umschlossen. So konnte erreicht werden, dass eine niedrigere Temperatur am O-Ring herrscht.

2) In den Anfangsphasen der Wachstumsexperimente zeigte sich, dass sich auf dem Fenster, das zur in-situ Beobachtung am Reaktor eingesetzt wird, während des Wachstumsprozesses eine Schicht abscheidet. Damit war eine Messung der Temperatur am Ort des Wachstums während der gesamten Wachstumszeit unmöglich und eine Neukonstruktion des Fensterflansches mit Inert-Gasspülung wurde erforderlich. Durch die Neukonstruktion konnten die Ablagerungen soweit reduziert werden, dass erst nach vier bis fünf Versuchen eine Temperaturbestimmung nicht mehr möglich war. Durch eine weitere Modifikation des optischen Zugangs konnte erreicht werden, dass der optische Zugang durch Inert-Gasspülung frei von Ablagerungen bleibt.

Im Folgenden wird beschrieben, wie der HTCVD-SiC-Wachstumsreaktor gehandhabt werden muss, um einen Versuch durchführen zu können. Dazu ist in Abbildung 5.6 der gesamte Aufbau mit allen Gasleitungen schematisch dargestellt. Der durchgezogene Kasten stellt das Labor dar, der gestrichelte Kasten ist der Raum, in dem

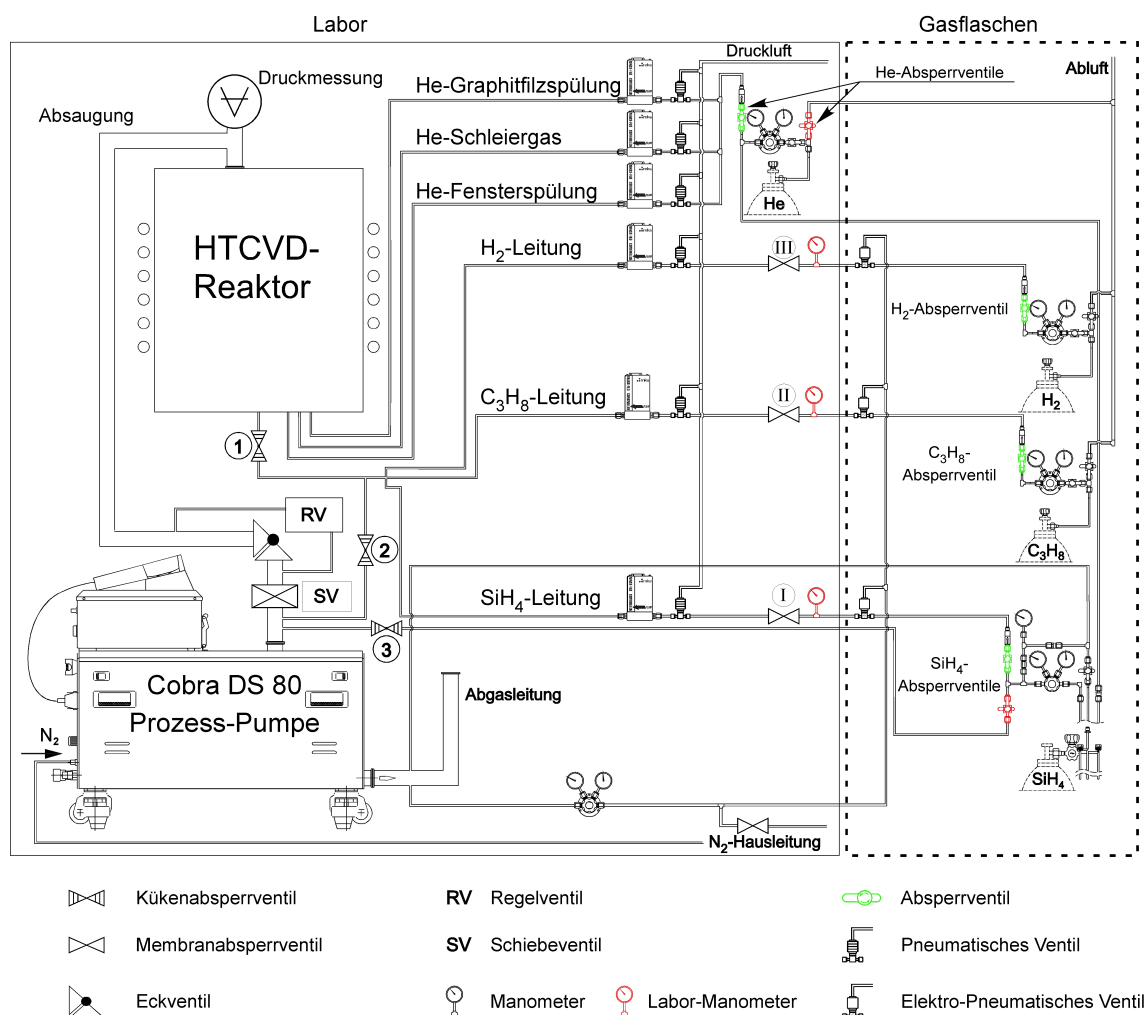


Abbildung 5.6: Skizze des HTCVD-Reaktors mit Gaszuleitungen, Reaktor und Prozess-Pumpe.

die Gasflaschen aufbewahrt werden.

Nachdem der Reaktor geschlossen ist, werden die jeweiligen Kühlwasserzuläufe bzw. -abläufe des oberen Flansches verbunden. Um die Prozesspumpe in Betrieb zu nehmen, müssen deren Wasserkühlung, die N₂-Zuleitung und die N₂-Abgasverdünnung geöffnet werden. Da sich die Präkursoren ab einer bestimmten Konzentration spontan entzünden und sogar explodieren können, wird durch Verdünnung der Prozessgase mit N₂ in der Pumpe und der Abgasleitung sichergestellt, dass die kritische Präkursorkonzentration nicht erreicht wird. Da die Silanentnahme durch einen Stationsdruckminderer erfolgt, können die SiH₄-Leitung (Massenflussregler in Reihe) und die Vakuumleitung (unterhalb Prozessleitung) von der Prozesspumpe vakuumseitig bedient werden. Die Leitung, die oberhalb der Prozessleitung verlegt ist und in der Abgasleitung endet, dient dazu, bei einem Flaschenwechsel die Leitung zu spülen. Durch Verdünnung der Abgasleitung mit N₂ wird beim kurzzeitigen Öffnen und Schließen der Silanflasche die Konzentration in der Abgasleitung unter die Ex-

plosionsgrenze gebracht. Nach dem Schließen des Schieberventils (SV) kann die Prozesspumpe gestartet werden und die pneumatischen Ventile können mit Druckluft beaufschlagt werden. Zunächst wird in der Multi-Gas-Controller-Einheit der Massenflussregler des Silans in Betrieb genommen und das Kükenventil 1 geschlossen bzw. das Kükenventil 2 geöffnet. Dies hat zur Folge, dass der Druck in der Leitung abfällt. Wird das Membranabsperrventil I (SiH_4 -Leitung) geöffnet, kann nun ebenfalls am Stationsdruckminderer Vakuum gezogen werden. Nach einigen Minuten wird die Heliumflasche aufgedreht (wobei das grüne He-Absperrventil geschlossen und das rote geöffnet wird) und die Silanleitung mit Helium gespült. Anschließend wird der Heliumfluss unterbrochen und der Druck an dem Labor-Manometer, das sich in der SiH_4 -Leitung befindet, beobachtet. Die Druckabnahme in der Leitung hängt von dem eingestellten Fluss im Multi-Gas-Controller ab; je größer dieser Fluss ist, desto schneller fällt der Druck am Manometer ab. Wird kein Fluss mehr an der Multi-Gas-Controller-Einheit angezeigt, wird die Leitung für weitere fünf Minuten evakuiert. Anschließend wird das Membranabsperrventil I geschlossen und die SiH_4 -Flasche geöffnet, die Sekundärseite wird mit maximal 2,5 bar beaufschlagt. Im Anschluss daran wird in der Multi-Gas-Controller-Einheit der Propan-Massenflussregler in Betrieb genommen und das Membranabsperrventil II geöffnet. Ist kein Fluss mehr vorhanden, wird das Membranabsperrventil II geschlossen und dann die Propanflasche geöffnet, wobei die Sekundärseite mit maximal 2,5 bar beaufschlagt wird. Dieselbe Prozedur wird mit der Wasserstoff-Leitung durchgeführt. Nun wird das Kükenventil 2 geschlossen und das Eckventil geöffnet, sodass der Reaktor evakuiert werden kann. Der Druck sollte in ca. 20 Sekunden auf einen Wert von 1 mbar fallen (ist dieses nicht der Fall, besteht ein Leck). Bei einem Wert von etwa 0,1–0,2 mbar (nach ca. 2 min.) muss der Druck weiter beobachtet werden, bis die Druckanzeige 0 mbar anzeigt. Dieser Druck liegt für weitere 30 Minuten an dem Reaktor an. In der Zwischenzeit wird der Prozessdruck an der Steuereinheit des Regelventils (RV) eingestellt. Nach der Wartezeit wird das Eckventil geschlossen, sodass das Vakuum durch das Regelventil aufrechterhalten wird. Die Gasflüsse für die Fensterspülung, das Schleiergas und die Filzspülung werden eingestellt. Wichtig ist es dabei, eine größere Menge an Helium (genannt Silanäquivalent) zu der Fensterspülung während des Heizvorgangs zuzugeben. Der Grund hierfür ist, dass das Silan in Helium in einem Verhältnis von 5 % SiH_4 in 95 % He gelöst ist. Wird bei Erreichen einer konstanten Temperatur ohne die extra zugegebene Menge an Helium (Silanäquivalent) das Silan (gelöst in He) eingeleitet, würde sich die Temperatur ändern.

Nun kann die Heliumflasche geöffnet werden und Helium durch die in Betriebnahme der Massenflussregler (Graphitfilz-, Fensterspülung und Schleiergas) in der Multi-Gas-Controller-Einheit in den Reaktor eingeleitet werden. Während sich der Druck einregelt, wird der Wasserzulauf des HF-Generators, des Schwingkreises und

der Spule am Wasserverteiler geöffnet sowie die Leistung des Generators eingestellt. Sobald der benötigte Druck erreicht wird, kann der Generator eingeschaltet werden. Bei Erreichen der Endtemperatur wird das Silanäquivalent durch die Silanzufuhr ersetzt und die Propanzufuhr und gegebenenfalls die Wasserstoffzufuhr gestartet.

5.1.1 Temperaturprofil des HTCVD-Reaktors

Nachdem der Aufbau des Reaktors im vorherigen Abschnitt erläutert wurde, wird hier die Temperaturverteilung beschrieben. In Abbildung 5.7 ist auf der linken Seite ein Foto des Aufbaus gezeigt, mit dem die Temperatur innerhalb des Reaktors (linkes Foto, unten) und die Temperatur des Graphittopfes von oben (linkes Foto, oben) gemessen werden kann. Für die Temperaturmessung innerhalb des Reaktors kam ein Pyrometer (Firma Sensortherm GmbH) mit einem Messbereich von 900 °C bis 2500 °C zum Einsatz, für die Messung im Graphittopf ein Pyrometer (Firma Sensortherm GmbH) mit einem Messbereich von 350 °C bis 1600 °C. Auf der rechten Seite in Abbildung 5.7 ist in einer Skizze gezeigt, wie die Temperaturmessung erfolgt. Um innerhalb des Reaktors die Temperatur zu bestimmen, ist unterhalb des Fensters ein aus Aluminium gefertigter Spiegel angebracht, der auf einem x-y-verstellbaren Tisch (Firma Owis) montiert ist. Wird nun die y-Stellschraube nach unten bewegt (Linksdrehung), so neigt sich der Spiegel in der y-Ebene nach vorne, sodass verschiedene Orte im Graphitrohr angefahren werden können. Um die Position genau zu bestimmen, ist zuvor ein x-y-Koordinatensystem ausgedruckt worden, die y-Achse hatte die Länge des Graphitrohres und die x-Achse entsprach dem inneren Umfang des Graphitrohres. Dieses Koordinatensystem wurde in das Graphitrohr geschoben und die Positionen notiert, wo das Pilotlicht (Laser) des Pyrometers hinzeigte. So kann die Temperatur im Graphitrohr eindeutig bestimmt und einer Position zugeordnet werden. Das obere Pyrometer wurde so angebracht, dass es auf die innere Oberfläche des Graphittopfes zeigte.

Zunächst wurde der Reaktor evakuiert und dann unter 4 slm Helium mit einer eingestellten Leistung von 30 % aufgeheizt. Nach ca. 50 Minuten wurde eine Temperatur von 1195 °C vom unteren Pyrometer auf der Oberfläche des Graphittopfes gemessen. Um sicherzugehen, dass dies der Temperaturkonstanz entsprach, wurde weitere zehn Minuten gewartet und die Temperatur von 1196 °C beobachtet. Da die Abweichung 0,2 ‰ entsprach, ist davon auszugehen, dass dies der konstanten Temperatur entsprach. Beide Temperaturen des Graphittopfes wurden erfasst und zusätzlich entlang des Graphitrohres von oben beginnend an sieben weiteren Stellen die Temperatur gemessen, ebenso in umgekehrter Richtung. Daher sind in der Abbildung 5.8 zwei gestrichelte Linien (schwarz und rot) für eine Leistung gezeigt, die die Übereinstimmung der Temperaturen verdeutlichen. Anschließend wurden die

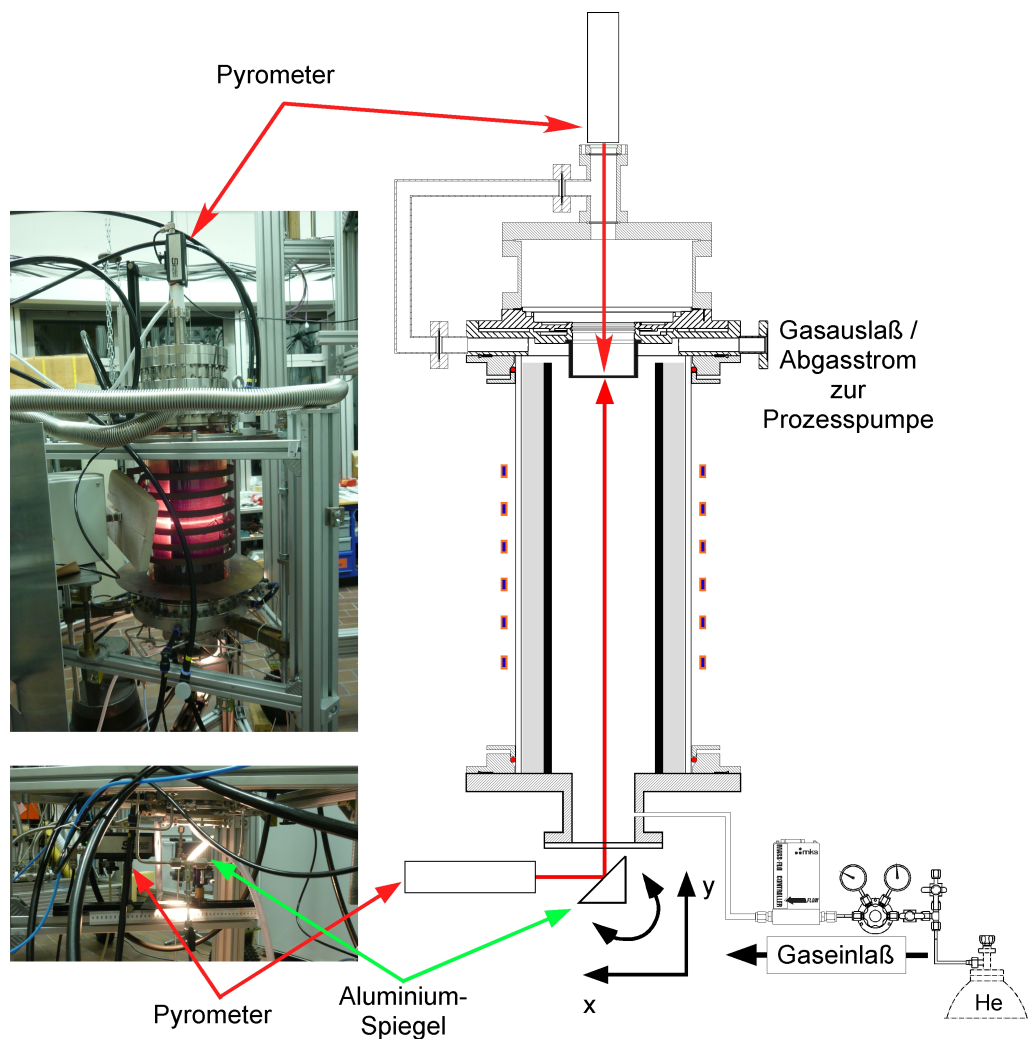


Abbildung 5.7: Links (oben): Foto des Reaktors im Betrieb. Zur Messung der Temperatur im Graphittopf ist ein Pyrometer oberhalb des Graphittopfes angebracht. Links (unten): Messaufbau zur Bestimmung der Temperatur innerhalb des Reaktors mit einem Pyrometer. Rechts: Skizzenhafte Darstellung der Temperaturmessung.

Leistung des Generators um 10 % erhöht und nach 55 Minuten neue Werte gemessen. Wie aus der Abbildung 5.8 zu erkennen ist, besteht in der Erhöhung der Leistung ab 40 % des HF-Generators und der Zunahme der Temperatur keine direkte Proportionalität. Bei einer Erhöhung der Leistung um 10 % kommt es nicht zu einer 10 %igen Temperaturerhöhung, Ursache hierfür können höhere Verluste, unter anderem Wärmeverluste an die Umgebung, bei steigender Temperatur sein (der Strahlungsverlust steigt $\propto T^4$ nach dem Stefan-Boltzmann Gesetz).

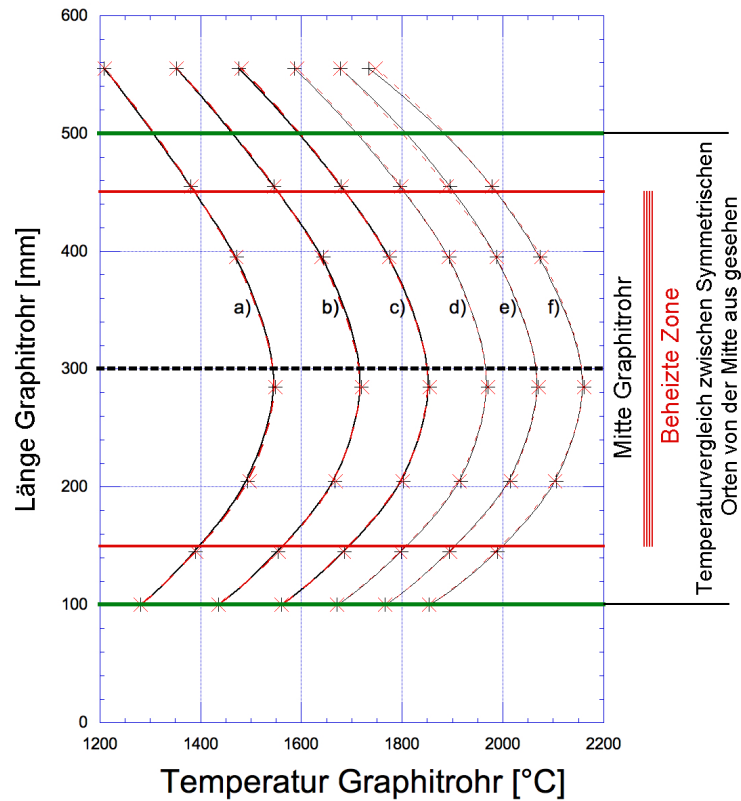


Abbildung 5.8: Darstellung der Temperaturprofile bei einem Reaktordruck von 50 mbar unter 4 slm Heliumfluss für unterschiedliche Generatorleistungen a) 15 kW, b) 20 kW, c) 25 kW, d) 30 kW, e) 35 kW, f) 40 kW.

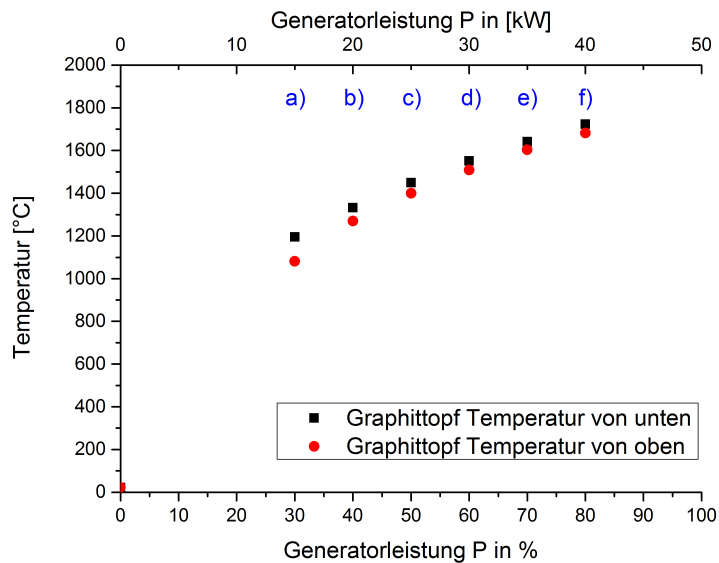


Abbildung 5.9: Darstellung der Graphitkopf-Temperatur an zwei Orten bestimmt, einmal skimmerseitig (von oben) und einmal reaktorseitig (von unten) für unterschiedliche Generatorleistungen.

5.2 Aufbau und Funktionsweise des Flugzeitmassenspektrometers

In diesem Kapitel wird das hier verwendete Massenspektrometer erläutert. Dazu ist zunächst ein Schnitt durch den Gesamtaufbau in Abbildung 5.10 gezeigt. Das Massenspektrometer ist über den Verbindungsflansch mit dem HTCVD-Reaktor verbunden. Es besteht aus drei Kammern: der Expansionskammer, der Ionisationskammer mit Driftstrecke und der Detektionskammer. Der Druck wird schrittweise auf den Druck der Detektionskammer gesenkt. Wie in der Abbildung 5.10 zu sehen ist, werden diese Drücke durch verschiedene Turbopumpen (inkl. Vorpumpen) mit unterschiedlichen Saugvermögen wie in Tabelle 5.1 aufgelistet erzeugt. Die Probenahme erfolgt vom Reaktor in die Expansionskammer über eine Düse in einem Graphittopf. Der Graphittopf ist unten am Verbindungsflansch befestigt. Aus der kontinuierlichen Molekularstrahlexpansion (rot) wird mit einem Skimmer ein freier Molekularstrahl herausgeschält (rot gestrichelte Linie), der dann in die Ionisationskammer gelangt. In der Mitte zwischen Repeller- und Extraktionsblende wird der Strahl mit einem Laser ionisiert (grüner Pfeil). Da der Laser und die Ionenextraktion über einen Pulsgenerator/Delay Generator (SRS-DG 535 Stanford Research Systems) gesteuert werden, ist die zeitliche Abfolge des Anlegens von Spannungsfeldern an die Ionenextraktion und die Ionisation durch den Laser zeitlich abgestimmt. Als erstes wird ein Laserschuss abgegeben, sodass Ionen entstehen. Anschließend werden die Ionen durch das Einschalten von Repeller- und Extraktionsblende in Richtung Flugzeitmassenspektrometer beschleunigt.

Tabelle 5.1: Auflistung der Turbopumpen und der dazugehörigen Vorpumpen, die am TOF-Massenspektrometer angeflanscht sind. Weiterhin sind die Kammerdrücke angegeben, die im Betrieb nicht überschritten werden sollten.

	Expansions- kammer	Ionisations- kammer	Detektions- kammer
Turbopumpe	TV 3KT	TV 551	TV 301
Saugvermögen [l/s]	2200	600	220
Vorpumpe	Tri Scroll 600	Tri Scroll 300	SH-110
Saugvermögen [m^3/h]	25,2	12,6	5,4
Kammerdruck [mbar]	$10^{-3} - 10^{-4}$	$10^{-6} - 10^{-7}$	$\leq 10^{-7}$

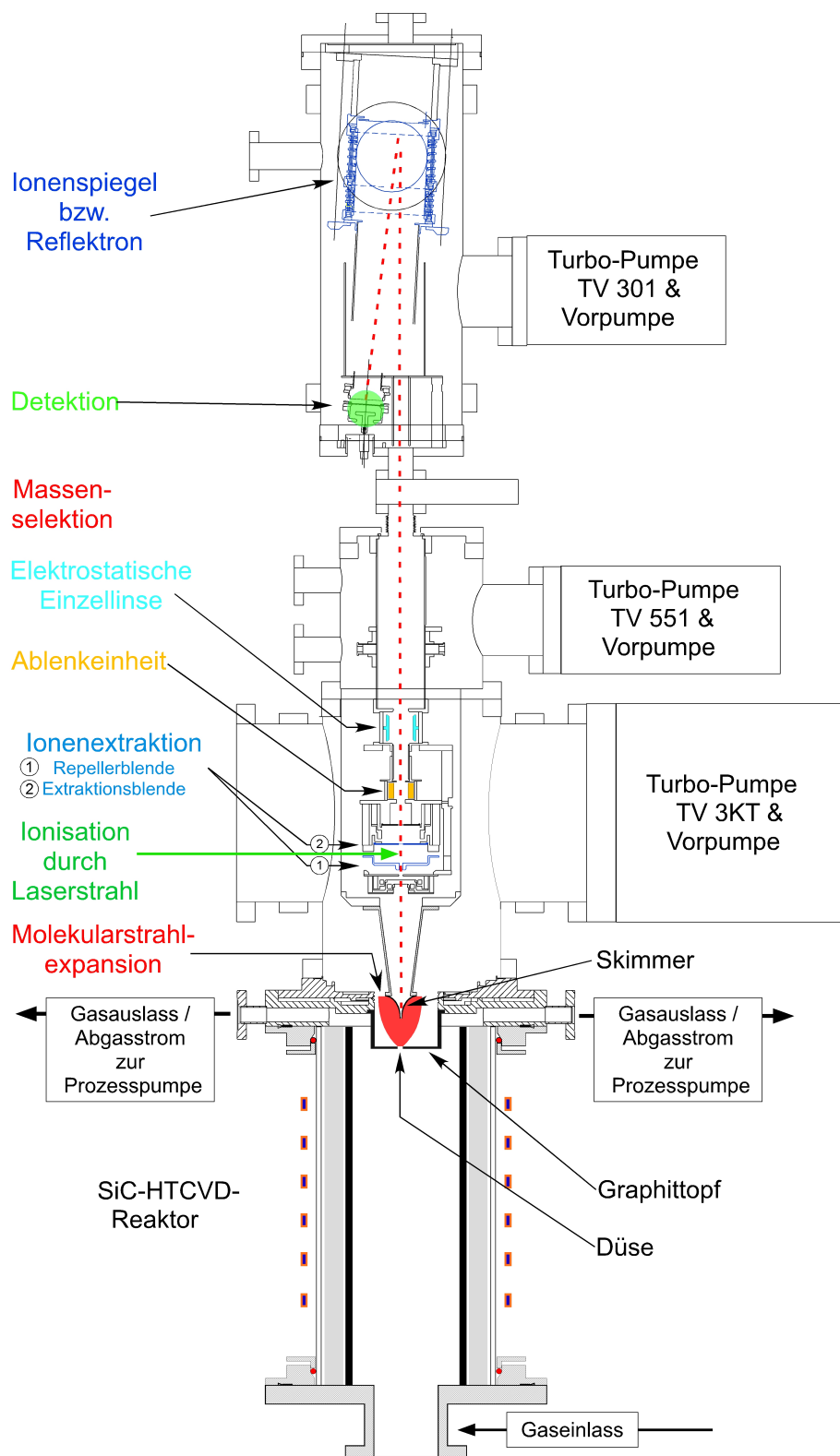


Abbildung 5.10: Schnitt durch den Gesamtaufbau: Aus der Molekularstrahlexpansion wird mit der Düse-Skimmer-Kombination ein freier Molekularstrahl (rot) erzeugt. Durch einen Laserstrahl können die Spezies in der Mitte der Beschleunigungsfelder ionisiert werden, falls diese neutral sind. Durch Einschalten der Felder werden die Spezies beschleunigt, nach dem Durchfliegen der Driftstrecke und Passieren des Reflektrons werden sie detektiert.

Die Beschleunigung erfolgt in zwei Stufen gemäß Wiley-McLaren [91] (wie in Kapitel 4.2 beschrieben). Nach der Beschleunigung durchlaufen die Ionen eine Ablenkeinheit zur Kompensation von unterschiedlichen Querkomponenten der Geschwindigkeit. Die Divergenz des extrahierten Ionenstrahls wird mit Hilfe der elektrostatischen Einzellinse kompensiert. Nach dem Durchlaufen des Ionenspiegels (blau), dessen Funktionsweise in Kapitel 4.2 erläutert wurde, erreichen die Ionen die Detektoreinheit.

5.2.1 Molekularstrahlprobenahme

Die Molekularstrahlprobenahme kam hier zum Einsatz, da bei einer Molekularstrahl-expansion die Reaktionen zwischen den Teilchen/Spezies in der Gasphase effektiv unterbunden werden und so deren Zusammensetzung erhalten bleibt. Wie in Kapitel 4.4 theoretisch erläutert, entsteht eine Molekularstrahl-expansion, wenn ein Gas aus einem Reservoir (hier der SiC-HTCVD-Reaktor) mit hohem Druck (bis zu 50 mbar) in ein Reservoir (Expansionskammer) mit einem niedrigen Druck (bis zu 10^{-4} mbar) über eine Düse expandiert wird. In dem hier betrachteten Fall wird eine Probe aus dem SiC-HTCVD-Reaktor in das Flugzeitmassenspektrometer über eine Düse (Durchmesser der Düse 0,5 mm) in einem Graphittopf, der am Verbindungsflansch befestigt ist (siehe Abbildung 5.10), überführt. Der Graphittopf nimmt genau die Stelle ein, wo sich sonst ein Keimkristall aus SiC befinden würde, auf dem das epitaktische Wachstum des SiC stattfinden würde. Da der HTCVD-Prozess hier bei etwa 50 mbar untersucht werden sollte, muss der Druck zwischen dem Prozess und dem Massenspektrometer (Expansionskammer) um mehrere Größenordnungen gesenkt werden. Dieses geschieht in der Expansionskammer mit Hilfe einer Turbopumpe und ihrer Vorpumpe (siehe Tabelle 5.1). Aus der Molekularstrahl-expansion wird mit einem Skimmer mittig aus dem Strahl ein Teil herausgeschält, der in die Ionisationskammer gelangt (rot gestrichelte Linie in Abbildung 5.10). Wichtig ist es,

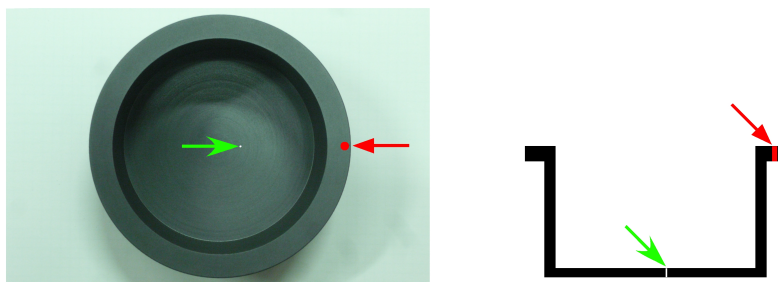


Abbildung 5.11: Auf der linken Seite ist ein Foto des Graphittopfes aus der Sicht des Skimmers gezeigt. Auf der rechten Seite ist ein Schnitt des Topfes gezeigt, der durch die Ebene, die aus der Düse (grüner Pfeil) und dem Fixpunktloch (roter Pfeil, Erklärung später) gebildet wird, geht.

das der Skimmer sich innerhalb der Machschen Scheibe befindet (Kapitel 4.4). In Abbildung 5.11 ist der Graphittopf gezeigt, über den aus dem Reaktor mit Hilfe der Molekularstrahlexpansion die Probenahme in das Massenspektrometer stattfindet.

5.2.2 Charakteristiken des eingesetzten Flugzeitmassenspektrometers

Bei den TOF-Messungen werden die Repeller- und Extraktionselektroden gepulst, die erste Elektrode wird Repeller- und die zweite Extraktionselektrode genannt. Das Anlegen der Hochspannungen an beide Elektroden führt dazu, dass Ionen in das Flugrohr beschleunigt werden. Die ansteigende Flanke des Triggerpulses an diesen Elektroden entspricht dem Startzeitpunkt $t = 0$ für die Messung der TOF-Spektren. Die Felder werden nach $10 \mu\text{sec}$ wieder abgeschaltet. Bei dem Schaltvorgang erzeugt der HV-Pulser elektrische Störpulse, die von der Datenerfassungskarte als Peaks detektiert werden. Bei Betrieb des Reaktorofens und des HF-Generators werden die Störpulse durch die Anwesenheit der RF-Spannungen zusätzlich verstärkt. Zur Visualisierung der Auswirkungen auf die Spektren ist in Abbildung 5.12 A ein Flugzeitspektrum und in Abbildung 5.12 B ein aus diesen Daten erzeugtes Massenspektrum dargestellt. Das Flugzeitspektrum setzt sich aus fünf Spektren $a_t)$ $b_t)$ usw. zusammen, wobei sich die einzelnen Spektren in der Zeitdauer unterscheiden, in der das Feld an die Extraktionsblende angelegt wird. Die Signale bei 2, 4, 6,... μsec entstehen beim Abschalten des Feldes an der Extraktionsblende. Die Länge des Repellerfeldes ist bei allen Messungen gleich und daher taucht der Peak bei $0,25 \mu\text{sec}$ immer an derselben Stelle im Spektrum auf. Die Verstärkung des Effektes durch den HF-Generator ist in Abbildung 5.12 C dargestellt. Durch den HF-Generator werden aus diesem Quasi-Peak Signale über einen Massenbereich von 125–135 u mit unterschiedlichen Intensitäten generiert. Das bedeutet, dass während einer Messung am HTCVD-Prozess dieser Bereich mit größter Vorsicht interpretiert werden muss, weil bei diesen Massen erscheinende Peaks real oder vom Instrument generiert sein können. Diese Störpulse entstehen an der MCP bzw. den Ionenoptiken vor der MCP und sind konstruktionsbedingt bei vielen Geräten des Herstellers Kaesdorf zu beobachten. Sie können durch Anpassen der Impedanz, z. B. des Vorverstärkers verringert werden, aber eine prinzipielle Lösung konnte auch in Zusammenarbeit mit dem Hersteller nicht gefunden werden.

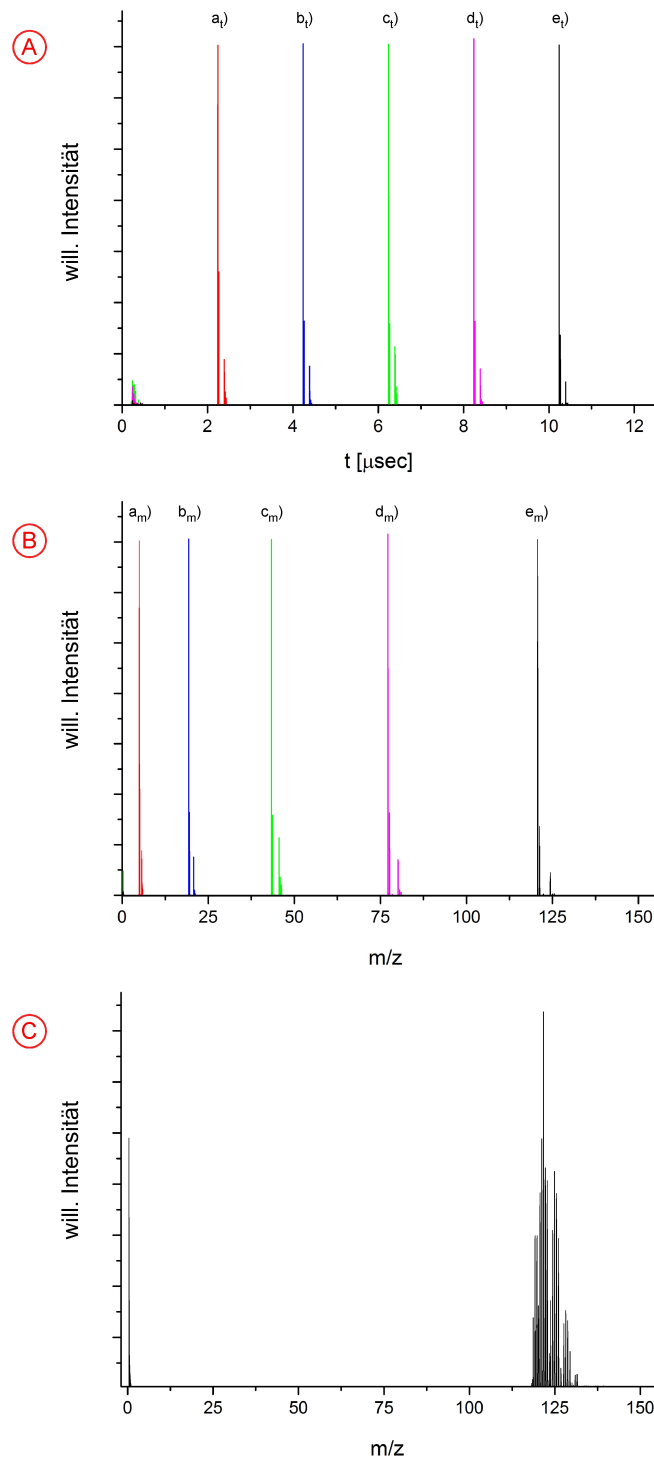


Abbildung 5.12: In A) ist ein „Quasi“-Flugzeitspektrum resultierend aus dem Anlegen der Felder an die Extraktions- bzw. der Repellerelektrode gezeigt. Diese unterscheiden sich in der Dauer, in der die Felder an die den Elektroden angelegt wurden a_t , b_t , In B) ist das Flugzeitspektrum aus A) in ein „Quasi“-Massenspektrum umgerechnet worden. In C) ist das Flugzeitspektrum aus A), das bei $a_t = 10 \mu\text{sec}$ erhalten wurde, in ein Massenspektrum transferiert worden. In diesem Fall war der HF-Generator eingeschaltet und hat weitere „Quasi“-Massensignale erzeugt.

5.3 Beschreibung des Versuchsaufbaus

In diesem Unterkapitel wird der Entwicklungsprozess des Aufbaus für die Untersuchung des in-situ Wachstumsprozesses von SiC im HTCVD-Reaktor mit Hilfe von Flugzeitmassenspektrometrie beschrieben. Zunächst wird die Konstruktion des Aufbaus und die Inbetriebnahme des HTCVD-Reaktors dargestellt. Ein Teil der Arbeit ist bereits in [122] beschrieben. Um die jeweiligen Versuche wie die Thermogravimetrie oder die Massenspektrometrie am Reaktor zu adaptieren, sind zwei Flansche mit der selben Basis hergestellt worden. Der Flansch zur in-situ Massenspektrometrie ist im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelt worden.

5.3.1 Beschreibung des Verbindungsflansches

Der Verbindungsflansch erfüllt mehrere Aufgaben: Zunächst einmal kann der HTCVD-Reaktor mit dem Verbindungsflansch in Betrieb genommen werden, da der Flansch den Reaktor verschließt und erst so Versuche zum Einkristallwachstum des SiC durchgeführt werden können. Der Flansch ist so ausgelegt, dass ein Graphittopf die Position des 4“-Wafers einnimmt, wo das SiC-Wachstum stattfinden soll (Abbildung 5.13 b). Mit vier gelben Pfeilen sind die Positionen markiert, wo innerhalb des Reaktors der Abgasstrom durch CF-40 Absaugstutzen abgesaugt wird.

Eine weitaus wichtigere Aufgabe, die dem Verbindungsflansch zukommt, ist seine Funktion als Bindeglied zwischen Reaktor und TOF. Aus dem Reaktor, der bei sehr hohen Temperaturen (≈ 2300 °C) und hohen Drücken betrieben wird, soll eine Probe in das Massenspektrometer bei RT und Drücken von 10^{-6} mbar überführt werden, da der Flansch die Temperatur- und Druckgradienten überbrücken muss, fiel die Materialwahl auf Edelstahl (A4 oder 1.4571). Dieser Stahl hat die Eigenschaft, unter extremer Temperaturbeanspruchung nicht zu rosten, wenn er mit Wasser in Berührung kommt. Die Kühlung ist dabei, wie in Abbildung 5.13 b gezeigt, gegenläufig angelegt, damit sich der Flansch nicht verzieht. Auf der oberen Seite des Verbindungsflansches (Abbildung 5.13 a) befindet sich ein CF-250 Flanschansatz, der mit dem Massenspektrometer verbunden wird. Bevor ein Versuch durchgeführt werden kann, muss der Verbindungsflansch auf den Reaktor herabgelassen werden. Das hierfür benötigte Hubsystem ist im folgenden Abschnitt beschrieben.

5.3.2 Kopplung von HTCVD-Reaktor und Massenspektrometer

Um das SiC-Wachstum in-situ untersuchen zu können, müssen der HTCVD-Reaktor und TOF-Massenspektrometer gemeinsam betrieben werden. Weiterhin muss ein di-

rekter Probentransfer zwischen beiden Bauelementen gewährleistet sein. Die Koppelung ist im Folgenden beschrieben. Um an den im Labor verankerten HTCVD-

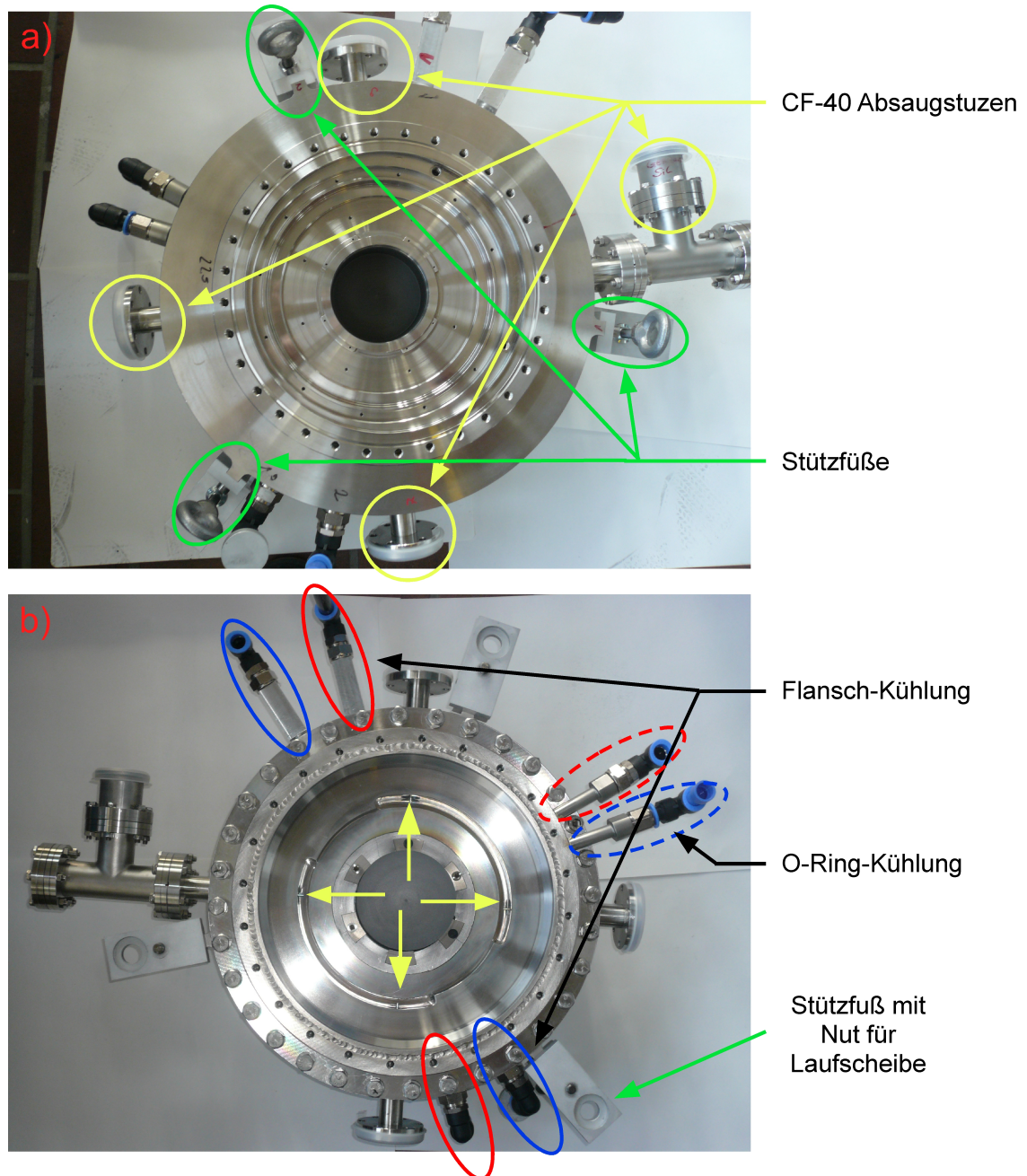


Abbildung 5.13: Foto des Verbindungsflansches aus der oberen a) und unteren Ansicht b). In der oberen Ansicht ist der CF-250 Flanschansatz zu sehen, der an das Massenspektrometer angeschraubt wird. In der Mitte befindet sich ein Graphittopf, der von unten gehalten ist. Mit Grün sind die Stützfüße mit aufgeschraubten Augenschrauben und in Gelb die Absaugstutzen markiert. In der unteren Ansicht ist der Verbindungsflansch mit aufgeschraubtem Graphittopf und der O-Ring-Kühlung (Wasserzulauf und -ablauf gestrichelt) zu sehen. In Blau und Rot ist der Wasserzulauf bzw. -ablauf markiert. Mit gelben Pfeilen ist die Absaugung gekennzeichnet.

Reaktor das Massenspektrometer zu Analysezwecken anzuflanschen, wurde das Massenspektrometer in ein Gestell aus Bosch-Profilen (Bosch Rexroth AG) eingehaust, das eine Standfläche von 900 x 700 mm und eine Höhe von 1600 mm hat. Das TOF-Gestell ist wiederum in einem größeren Gestell mit einer Standfläche von 1500 x 1500 mm und einer Höhe von 3200 mm untergebracht worden. Wie in Abbildung 5.14 zu sehen ist, kann dieses Gestell in zwei Teilbereiche eingeteilt werden. Der rechte Teil beinhaltet das TOF. Am linken Teil ist ein Absatz angebracht, auf dem die Vorpumpen (oben) und die Steuerperipherie (unten) Platz finden. Unter dem großen Gestell

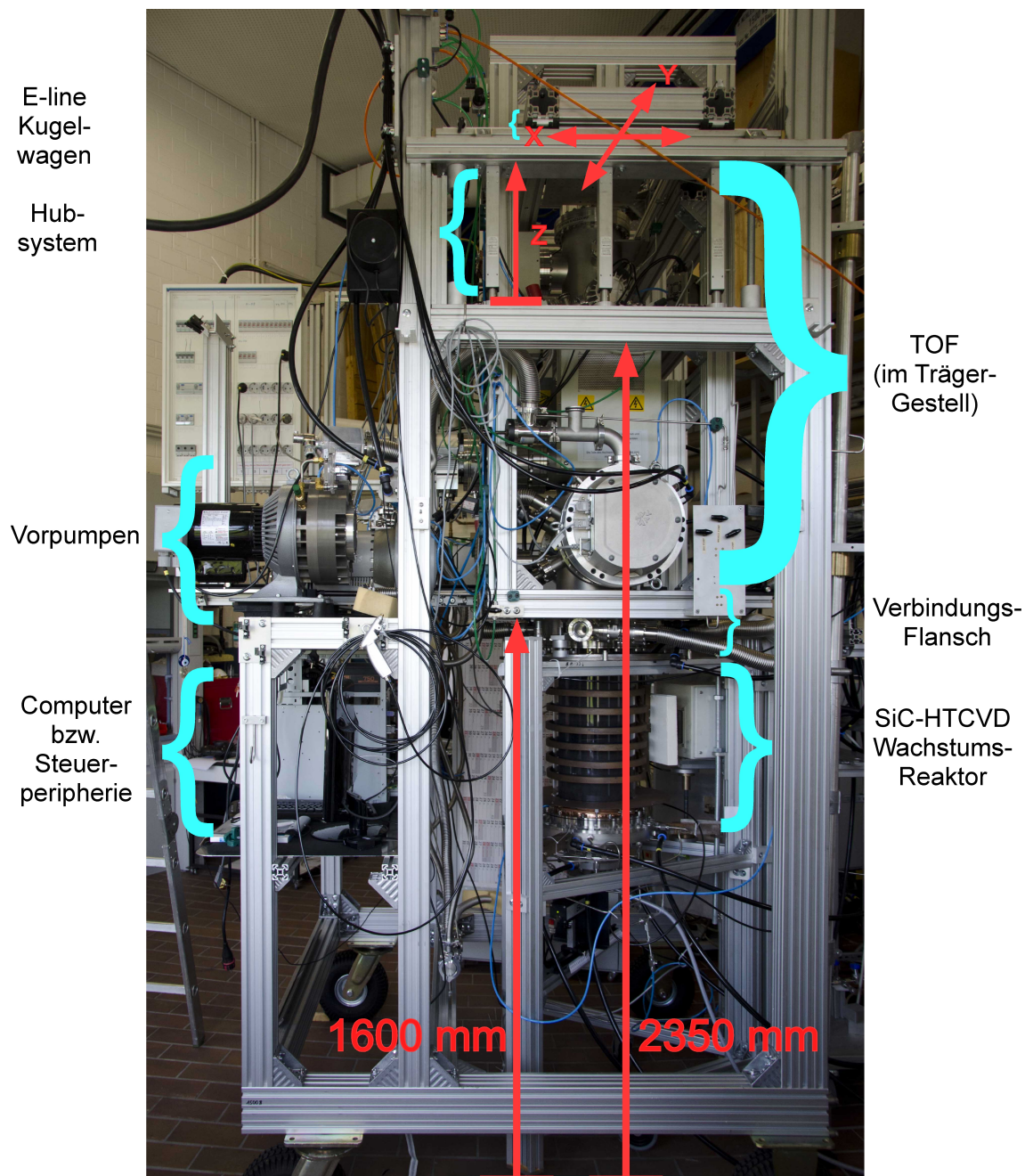


Abbildung 5.14: Foto des Gesamtsystems im zusammengesetzten Zustand.

befinden sich luftgefüllte Reifen (Reifendurchmesser 350 mm), wobei die vorderen beiden Reifen (TOF-Seitig) starr und die hinteren Reifen drehbar sind. Damit kann das Massenspektrometer über den Reaktor gefahren werden. Für das Gesamtsystem ergibt sich daraus eine Gesamthöhe von etwa 3600 mm. Innerhalb des großen Gestells wurden auf beiden Seiten in einer Höhe von 2350 mm Profile angebracht, auf denen jeweils drei hydraulische Hubsysteme (ERGOSWISS Dynamic Systems) montiert wurden. Der ausfahrbare Stempel der Hubsysteme wurde ebenfalls auf ein Profil montiert, das jedoch frei beweglich ist und eine Höhe von 350 mm überwinden kann. Somit befindet sich die Standfläche der TOF-Einhausung in einer Höhe von 1600 mm über dem Boden und kann mittels der Hubsysteme weitere 350 mm angehoben werden. Damit das Massenspektrometer nicht nur in der z-Achse sondern auch in der x-y-Ebene verfahrbar ist, sind weitere Elemente angebracht worden, die in Abbildung 5.15 zu sehen sind. Auf der linken Seite ist nochmals das Hubsystem in detaillierter Ansicht zu sehen. Auf der rechten Seite ist das montierte System gezeigt, womit das Massenspektrometer in der x-y-Ebene verfahren werden kann. Es besteht aus e-Line-Kugelnwagen und dazugehörigen e-Line-Kugelschienenführungen (beides Bosch Rexroth AG), die an den entsprechenden Stellen der Gestelle angebracht worden sind. Obwohl das TOF in einem fahrbaren Gestell eingebaut und höhenverstellbar ist, mussten weitere Veränderungen des Aufbaus vorgenommen werden, da das TOF mit Hilfe des hydraulischen Systems nicht präzise genug vertikal verfahrbar ist und der TOF-Anschlussflansch relativ zum Reaktor-Flansch (obere Seite des Verbindungsflansches) durch Unebenheiten des Bodens und des Einsatzes luftgefüllter Reifen nicht exakt planparallel ausgerichtet werden kann. Dieses Problem wurde mit Hilfe eines selbstentwickelten Höhenausgleichssystems gelöst, das in Abbildung 5.16

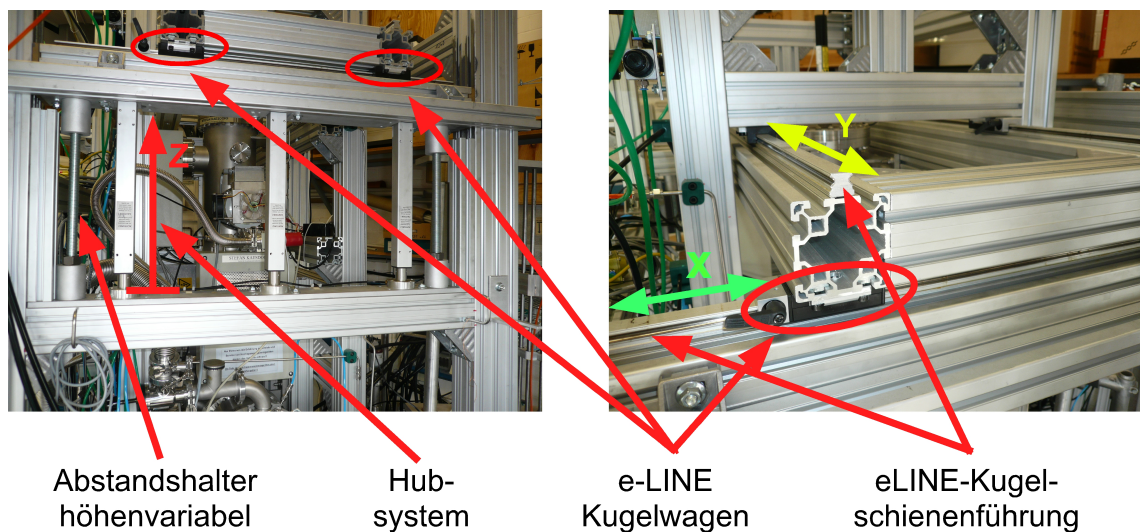


Abbildung 5.15: Links: Seitliche Ansicht des Hebeseystems, rechts: Ansicht auf die Verfahreinheit der x-y-Ebene.

gezeigt wird. Dieses Ausgleichssystem besteht aus zwei Teilen: einem zweiteiligen Hebeseystem (Abbildung 5.16 b) und einem Kreisring mit Passfeder auf dem Reaktorgestell (Abbildung 5.16 a). Der untere Teil des Hebeseystems hat eine Nut, damit es auf der Passfeder aufgesetzt und in einer fest verlaufenden Achse bewegt werden kann. Der obere Teil des Hebeseystems wird auf einen Gewindeansatz geschraubt. Auf dem oberen Teil des Hebeseystems befindet sich ebenfalls eine Nut für die Laufscheibe eines Kugellagers. Im Gewindestutzen befindet sich ein Gewinde, auf das Führungsstutzen geschraubt (Abbildung 5.16 b) werden können, um beim Herablassen den Flansch aus einer größeren Höhe auf den Reaktor bzw. Quarzglaszylinder zu führen.

Die gleiche Nut, die in dem oberen Teil des Hebeseystems sitzt, ist auch im Stützfuß integriert, der am Verbindungsflansch befestigt ist. Da sich in beiden Nuten die Laufscheiben des Kugellagers (Abbildung 5.16 a) befinden, ist es nun möglich, den Verbindungsflansch beim Absenken des TOF besser zum TOF-Flansch zu nivellieren, als dies mit dem Hubsystem alleine möglich ist. Durch Drehung des Flansches können auch die Lochpositionen des CF250-Flansches des TOF mit den Sacklöchern des Verbindungsflansches zur Deckung gebracht werden. (Abbildung 5.16 c). Um den Nutzen dieser eigens entwickelten Elemente vorzustellen, wird im Folgenden der Kopplungsvorgang von TOF und Reaktor beschrieben.

Wird das TOF über den Reaktor gefahren, kann die Position des TOF-Flansches zum Verbindungsflansch auf dem Reaktor mit einer Genauigkeit von ± 10 mm (Mittelpunkt beider Flansche) verfahren werden. An dem Standort des Reaktors wird das TOF mittels des Hubsystems heruntergelassen, und mit der x-y-Verschiebeeinheit werden die Flansche zueinander in Position gebracht. Nun werden die Führungsstifte (Abbildung 5.17 oben) in den Verbindungsflansch geschraubt und kontrolliert, ob die Position der Löcher des TOF-Flansches mit den Sacklöchern des Verbindungsflansches übereinstimmt, indem der TOF-Flansch langsam heruntergelassen wird. Zwischenzeitlich wird geprüft, ob die Führungsstifte sich unter den Löchern des TOF-Flansches befinden. Falls diese nicht übereinstimmen, kann der Verbindungsflansch in die richtige Position bewegt werden, indem er gedreht wird (Abbildung 5.16 c). Nun wird überprüft, ob Planparallelität vorliegt, indem drei Abstandshalter (Vierkantstahl 10 x 10 mm), die sich in der selben Flucht befinden wie die Stützfüße des Flansches (Abbildung 5.17 unten), zwischen die Flansche gebracht werden. Das TOF wird weiter gesenkt, bis es auf einem der Abstandshalter aufliegt. Nun werden mit Hilfe der Höhenausgleichssysteme die Höhenunterschiede ausgeglichen, bis der Flansch auf allen Abstandhaltern aufliegt. Nachdem Planparallelität vorliegt, wird das TOF langsam heruntergefahren, sodass es auf dem Verbindungsflansch aufliegt. Anschließend werden die Flansche miteinander verschraubt.

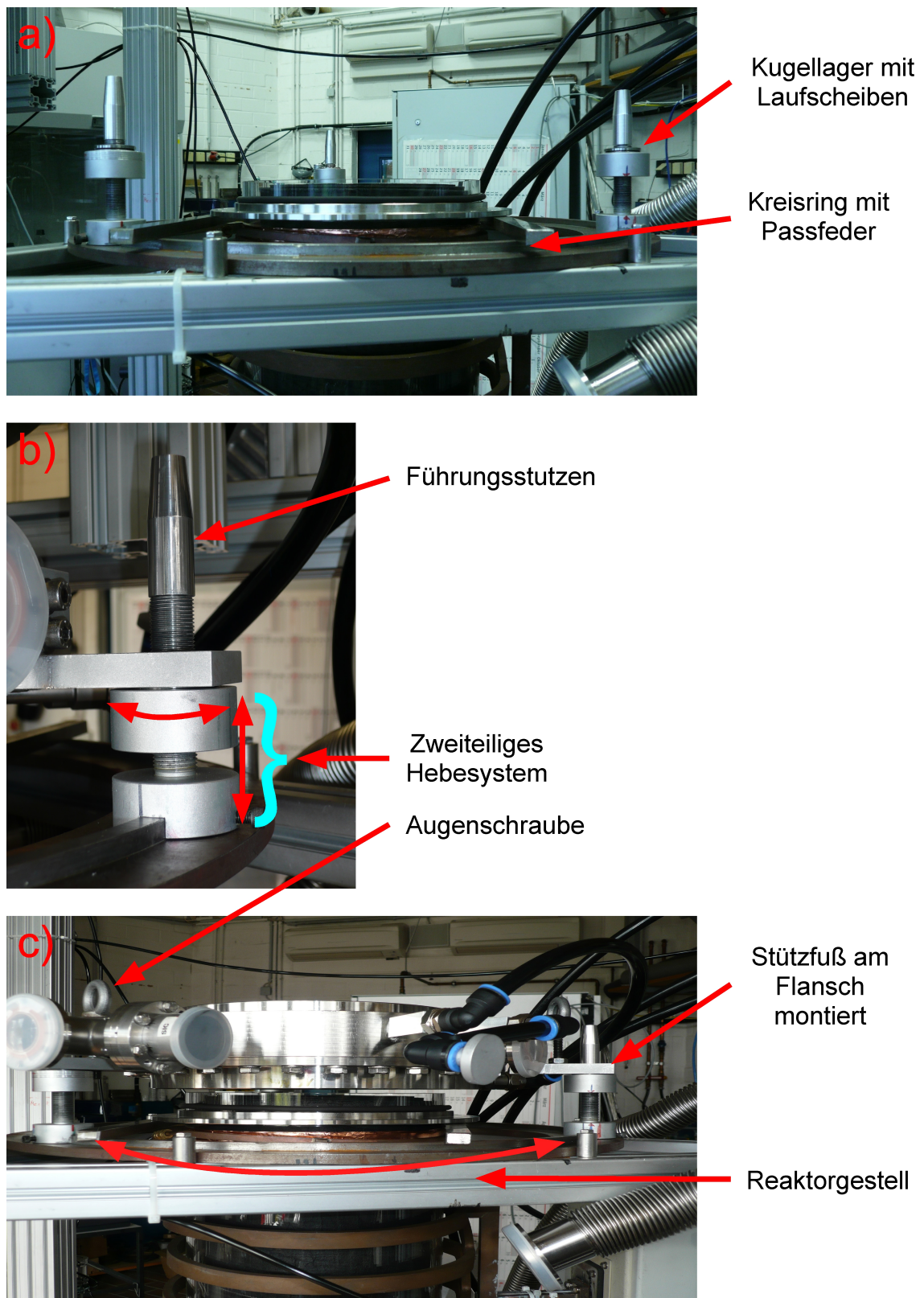


Abbildung 5.16: Elemente zum einfacheren Anflanschen des TOF an den Verbindungsflansch.

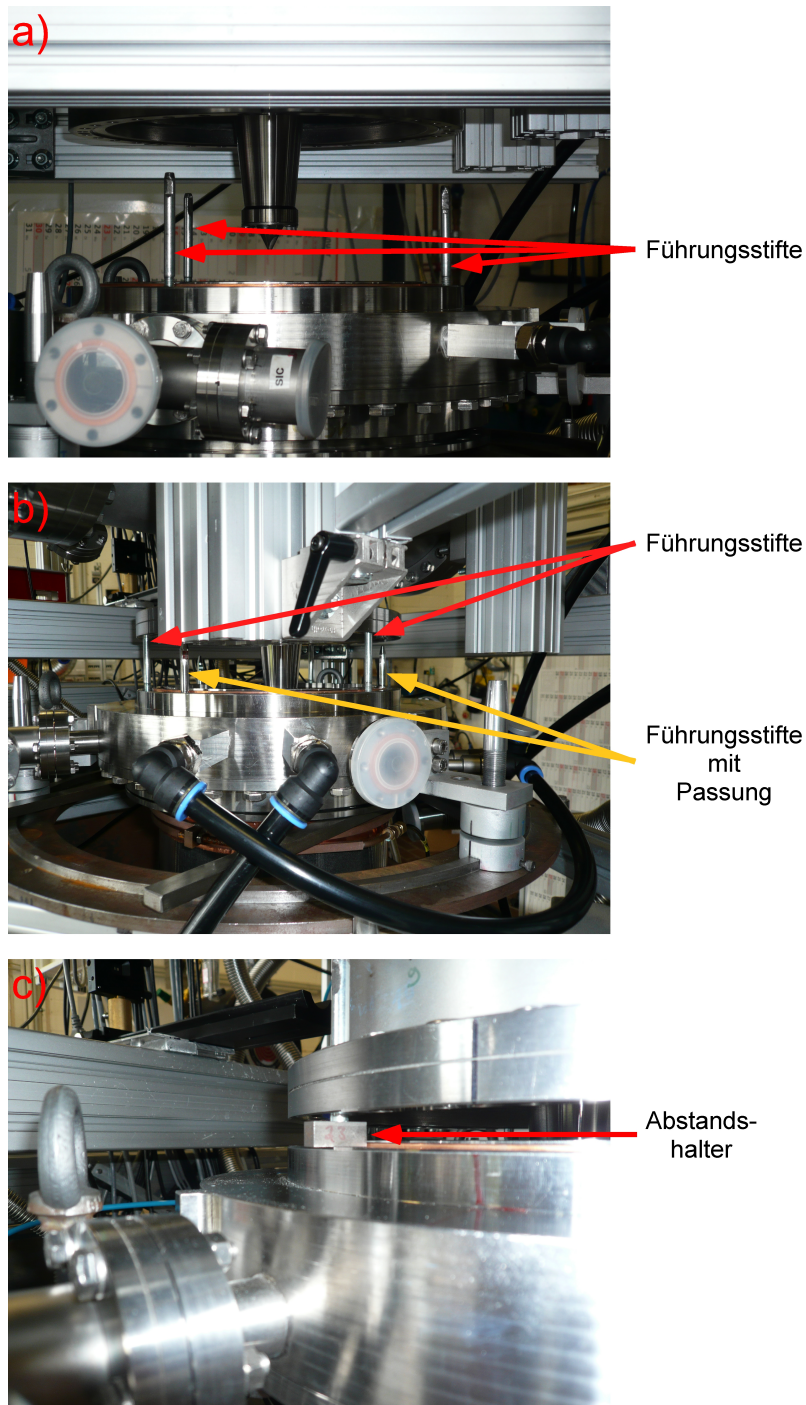


Abbildung 5.17: oben: Die Führungsstifte werden in 120° -Abständen in den Verbindungsflansch eingeschraubt. Unten: Heruntergefahrenes TOF, dessen Abstand mittels Abstandshaltern zum Verbindungsflansch nivelliert wird. Zur weiteren Ausrichtung des Verbindungsflansches zum TOF-Flansch werden die Führungsstifte auf Passung zu den Bohrungen des TOF-Flansches ausgerichtet.

5.3.3 Beschreibung des gepulsten Systems zur Molekularstrahlerzeugung

Die Probenahme mit Hilfe des Graphittopfes, so wie in Abschnitt 5.2.1 dargestellt, geht einen Kompromiss zwischen Öffnungsdurchmesser und Pumpleistung ein. Je

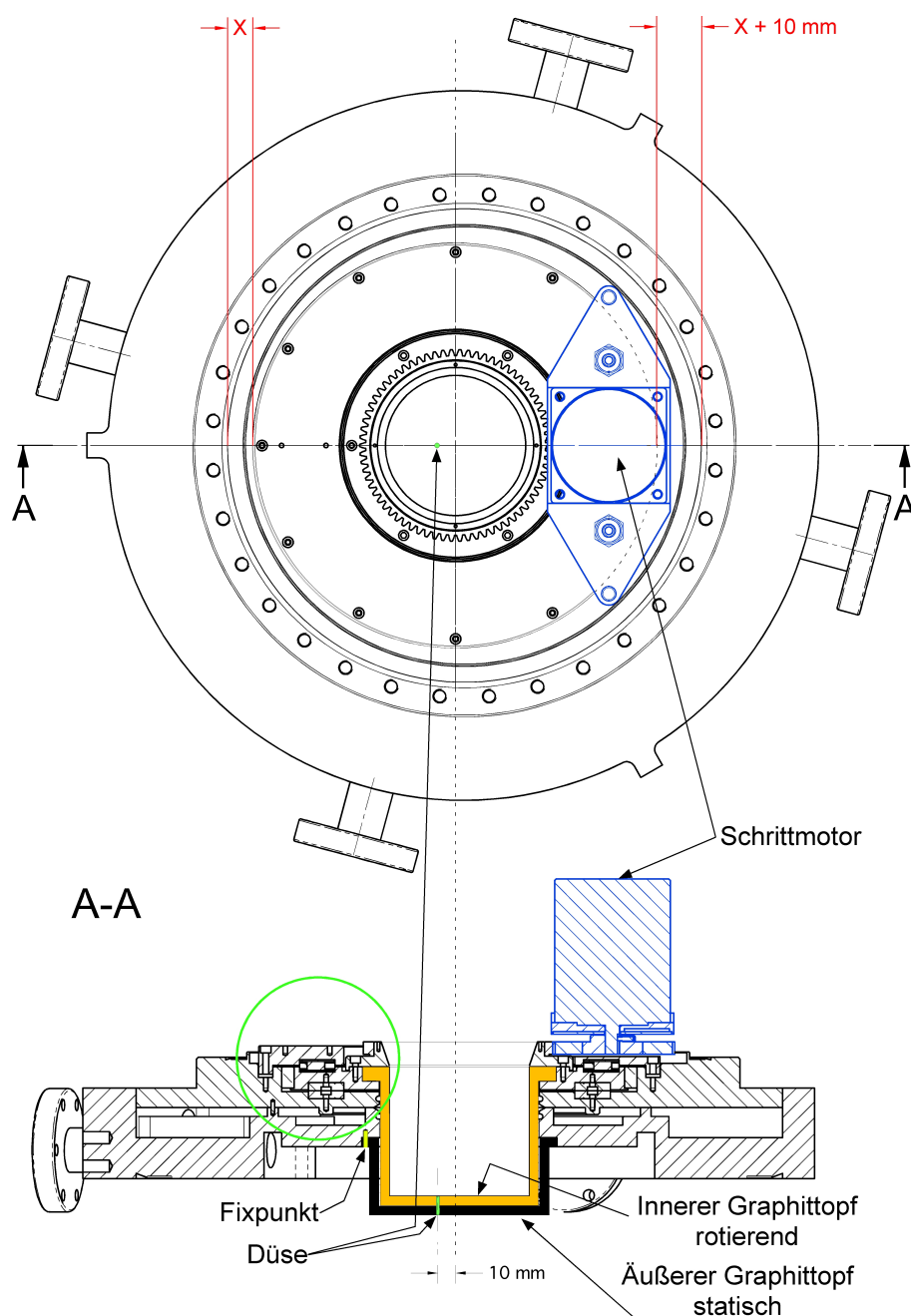


Abbildung 5.18: Oben: Aufsicht auf den Verbindungsflansch, der die Elemente zur Probenahme aus dem HTCVD-Reaktor für das Flugzeitmassenspektrometer enthält. Unten: Schnitt durch den Verbindungsflansch, sichtbar sind die einzelnen Elemente, die benötigt werden um den inneren Graphittopf durch einen Schrittmotor in Rotation zu versetzen.

größer der Öffnungsdurchmesser ist, desto mehr Gas kann analysiert werden und entsprechend werden Massenspektren von besserer Qualität erhalten. Die Gasmenge wird aber durch den aufrechtzuerhaltenden Druck und die maximale Saugleistung der Pumpen limitiert. Um bei gegebener Pumpleistung an der Expansionskammer den Reaktor mit höherem Druck betreiben zu können, muss der Stoffeintrag in die Expansionskammer reduziert werden. Um größtmögliche Flexibilität der Betriebsdrücke zu erzielen, wurde der Probenahme mit einem gepulsten Molekularstrahl der Vorzug gegenüber einer einfachen Querschnittsverringering des Öffnungsdurchmessers gegeben. Dazu wurde ein System entwickelt, das es gestattet, eine Probe mittels Molekularstrahl aus dem HTCVD-Reaktor zu entnehmen, die statisch oder gepulst bei RT oder bei höheren Temperaturen und Drücken erfolgen kann. Da die Probenahmedüse der Geometrie des Substrathalters bzw. Keimkristalls entspricht, wird erwartet, dass die entsprechenden Messungen die HTCVD-Bedingungen unverfälscht charakterisieren. Handelsübliche Ventile können nicht zur Erzeugung eines Molekularstrahls eingesetzt werden, da der HTCVD-Prozess bei Temperaturen stattfindet, denen die Ventile nicht standhalten können. Weiterhin würden Ergebnisse erhalten werden, die den wahren Gegebenheiten nicht entsprechen würden, aufgrund von Materialermüdung, Materialverschleiß und Materialverdampfungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein spezielles Hochtemperaturventil konstruiert, das diesen Anforderungen entspricht. Das System ist in Abbildung 5.18 dargestellt, im oberen Teil ist es als Aufsicht und im unteren Teil entlang des Schnitts A-A dargestellt.

Zur Erzeugung eines gepulsten Molekularstrahls wird ein System benötigt, das zeitabhängig eine Düse öffnet und schließt. Vereinfacht dargestellt besteht der Aufbau zur Pulsung aus zwei Graphittöpfen, einem äußeren und einem inneren Graphitopf (Abbildung 5.19). Durch schnelle Rotation des inneren Graphitopfes zum fixierten äußeren Graphitopf wird nur noch für kurze Zeit Gas vom HTCVD-Reaktor in die Expansionskammer eingelassen. Das entwickelte System „zerhackt“ also den

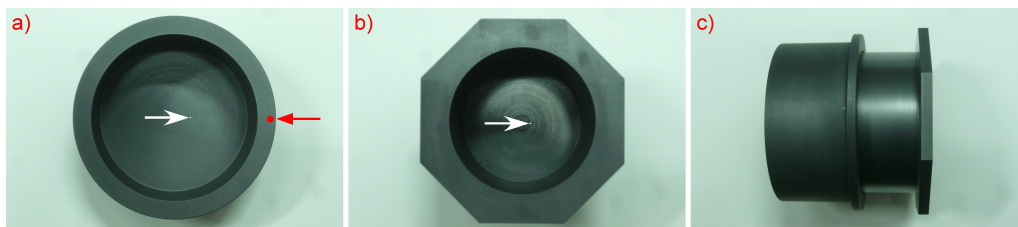


Abbildung 5.19: In a) ist der äußere Graphitopf und in b) der innere Topf von oben gezeigt, zusammengesteckt sind beide aus der Seitenansicht in c) gezeigt. Mit weißen Pfeilen ist das Loch in den Töpfen markiert, das rote Loch in der Kante des äußeren Topfes ist das Fixpunktloch. Da dieses und das Loch im Topfboden in einer Ebene liegen (senkrecht zur Bildebene in a), ist darüber die Achse des Molekularstrahls festgelegt.

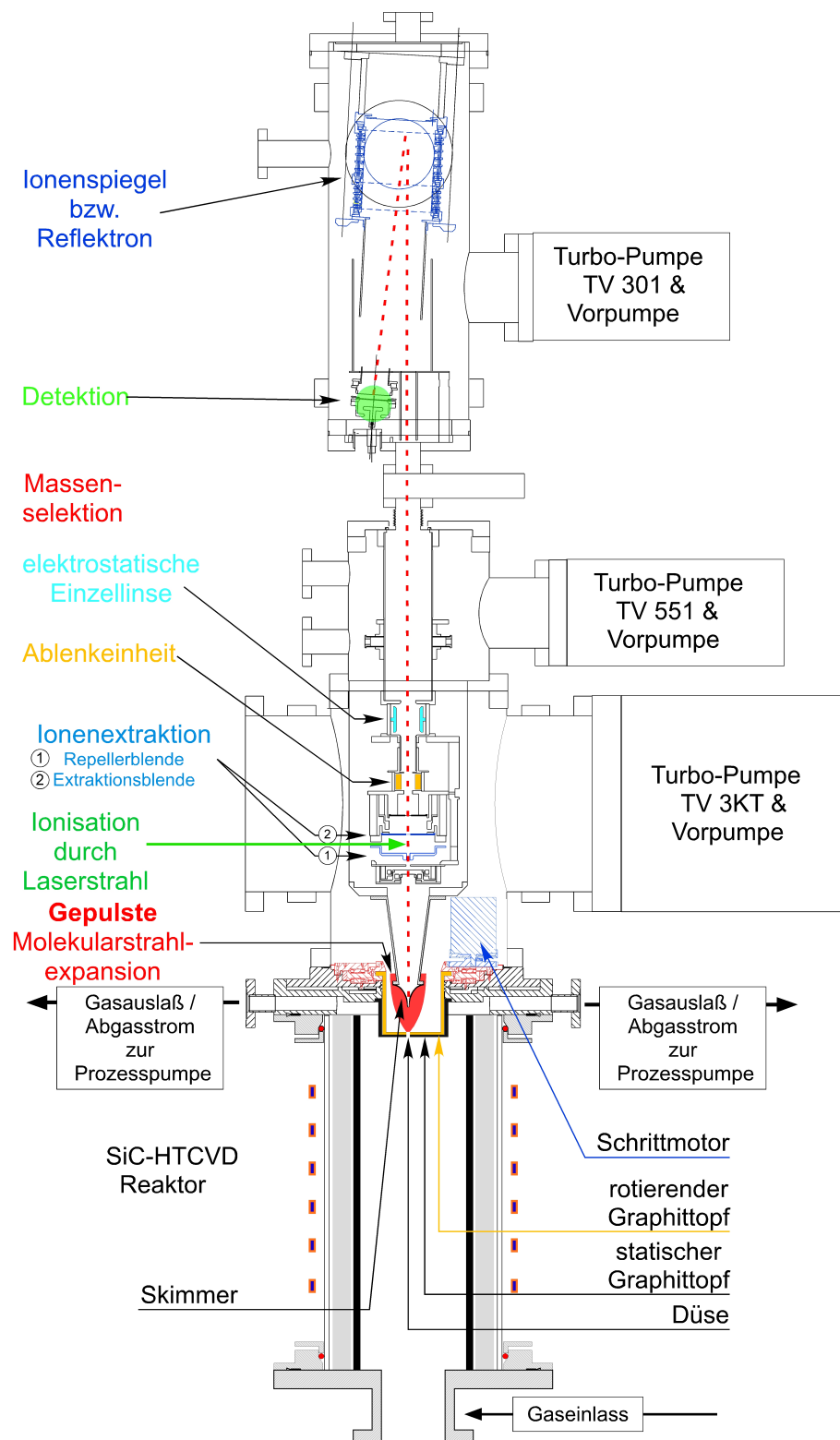


Abbildung 5.20: Schnitt durch den *in-situ* Aufbau zur Massenspektrometrie des SiC-HTCVD-Wachstums. Ein gepulster Molekularstrahl wird aus dem Reaktor in die Expansionskammer expandiert. Aus dieser wird mit einem Skimmer ein freier Molekularstrahl abgeschält, der in die Ionisationszone gelangt. Dort werden die Spezies ionisiert, mittels elektrischen Felder beschleunigt und schließlich im Detektor detektiert.

Molekularstrahl. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird dieses System ‘Zerhacker’ genannt. Damit können die einzelnen Vakuumkammern des Massenspektrometers trotz eines hohen HTCVD-Prozessdrucks unter den für die Analyse notwendigen Hochvakuum-Bedingungen mit den zur Verfügung stehenden Pumpen betrieben werden. Der äußere Topf ragt in den Reaktor hinein und wird von unten auf den Verbindungsflansch geschraubt, der innere wird mit Hilfe eines Schrittmotors in Rotation versetzt. In beiden Topfböden befindet sich im Abstand von 10 mm vom Mittelpunkt ein Loch mit einem Durchmesser $d = 0,5$ mm. Gelangen die Löcher bei der Rotation übereinander, so entsteht ein Molekularstrahl. Damit die Spezies im Molekularstrahl analysiert werden können, müssen die Mittelpunkte der Löcher im Graphittopf zu dem Mittelpunkt der Skimmeröffnung in einer geraden Linie liegen, wie dies in Abbildung 5.20 gezeigt ist. Beim Befestigen des äußeren Graphittopfes an den Verbindungsflansch muss darauf geachtet werden, dass das Fixpunktloch des Graphittopfes (Abbildung 5.19 a) mit dem Fixpunkt (ein Sackloch) im Verbindungsflansch zusammenfällt. Die Ausrichtung kann durch einen Stift mit den Abmessungen des Lochs überprüft werden. Da das Fixpunktloch mit dem Loch im äußeren Graphittopf in einer Ebene liegt, ist dadurch die Achse definiert. Im Schnittbild A-A der Abbildung 5.18 (unten), ist das entwickelte System gezeigt, mit dem ein gepulster Molekularstrahl erzeugt werden kann. Damit das Rotationssystem funktioniert, musste es mit einem Versatz zum CF-250 Flanschansatz in den Verbindungsflansch integriert werden, damit der Schrittmotor untergebracht werden konnte. Gezeigt ist dies in Abbildung 5.18 (oben, rot) an Hand des Abstandes der Schneidkante des CF-250 Flansches zu einem Pressring, der für das Rotationssystem benötigt wird. Da der Schrittmotor sich in der Expansionskammer befindet und dieser beim Betrieb Wärme produziert, die bei einem Druck von $\approx 10^{-3}$ bis 10^{-4} mbar nicht durch Konvektion an die Umgebung abgegeben werden kann, ist ein wassergekühlter Halter konstruiert worden um die Wärmeabfuhr zu gewährleisten.

Die Elemente, die zum Zerhacken des Molekularstrahls benötigt werden (in Abbildung 5.18 mit einem grünen Kreis umrandet), sind in Abbildung 5.21 vergrößert dargestellt. Im oberen Teil der Abbildung 5.21 ist der Ausgangszustand und im unteren Teil der Endzustand dargestellt. Der innere Graphittopf ist in die Graphittopf-Aufnahme (Abbildung 5.22 a, b) eingepasst. Damit der innere Topf in Rotation versetzt werden konnte, wurden Teflonelemente zum einen als Gleitlager und zum anderen als Dichtungselemente zur Aufrechterhaltung der Druckdifferenz vom Reaktor zur ersten Expansionskammer benutzt. Um das System bei Rotation in Position zu halten, wurde die Graphittopfaufnahme mittels eines Bronzegleitlings zentrisch gelagert. Die Dichtigkeit des Systems wurde mit Hilfe eines Pressrings (Abbildung 5.22 d) sichergestellt, der durch zwölf Schrauben angezogen wurde und somit eine Kraft über ein Radialnadellager auf die Teflonelemente ausübte. Die so entwickelte

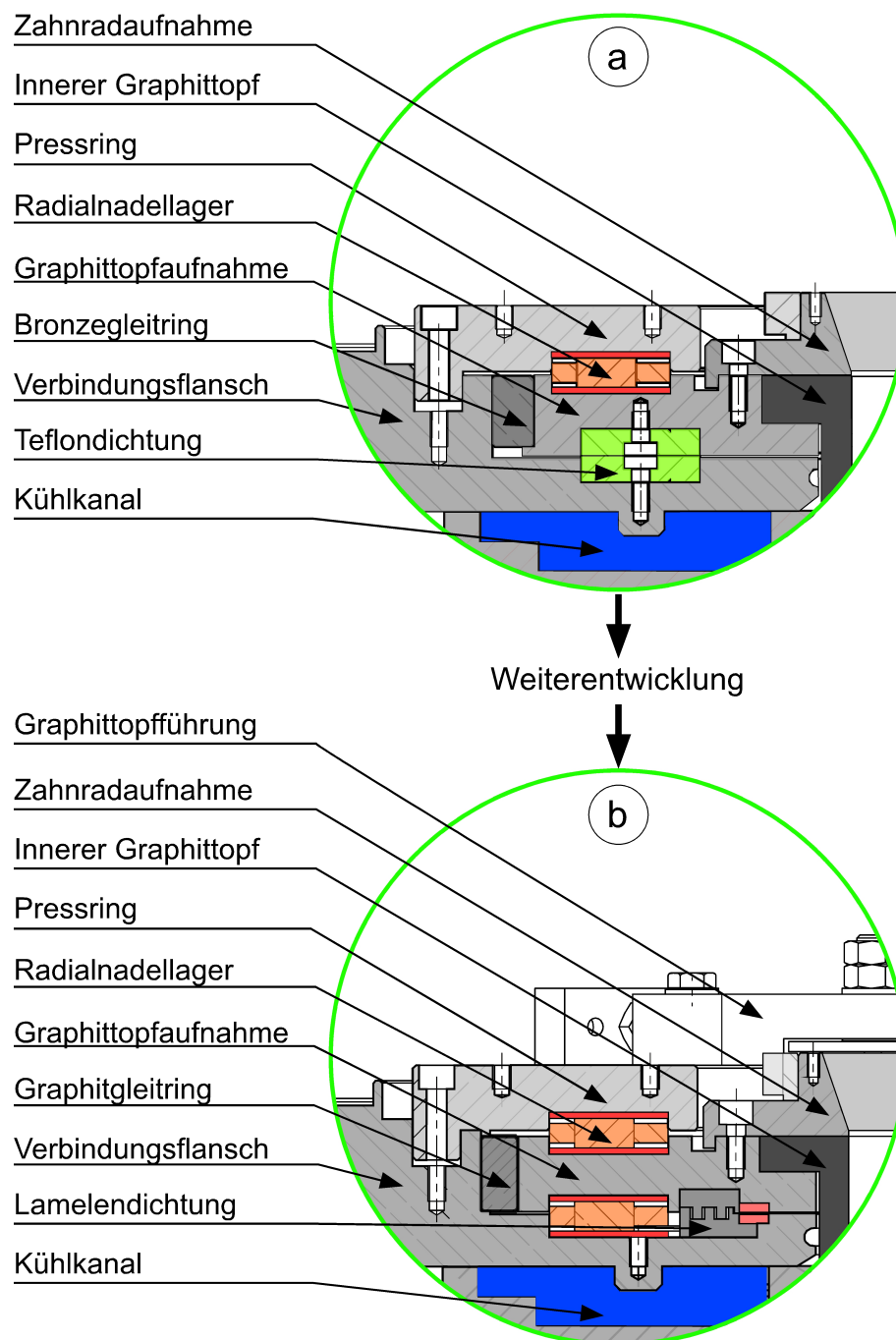


Abbildung 5.21: Entwicklungszustand des gepulsten Zerhackersystems im Anfangszustand a) im Endzustand b).

und getestete Konstruktion zur Erzeugung eines gepulsten Molekularstrahls (Elemente in der Abbildung 5.21 oben) erwies sich nach dem Aufbau als verbesserungsbedürftig, da aufgrund zu hoher Reibung verschiedener Komponenten, wie z. B. Teflonscheiben, Gleitbronze, und dem zu schwach ausgelegten Schrittmotor nicht verlässlich die notwendigen hohen Drehzahlen erreicht werden konnten. Zur Verbesserung des Systems wurde ein Schrittmotor mit höherem Drehmoment eingesetzt

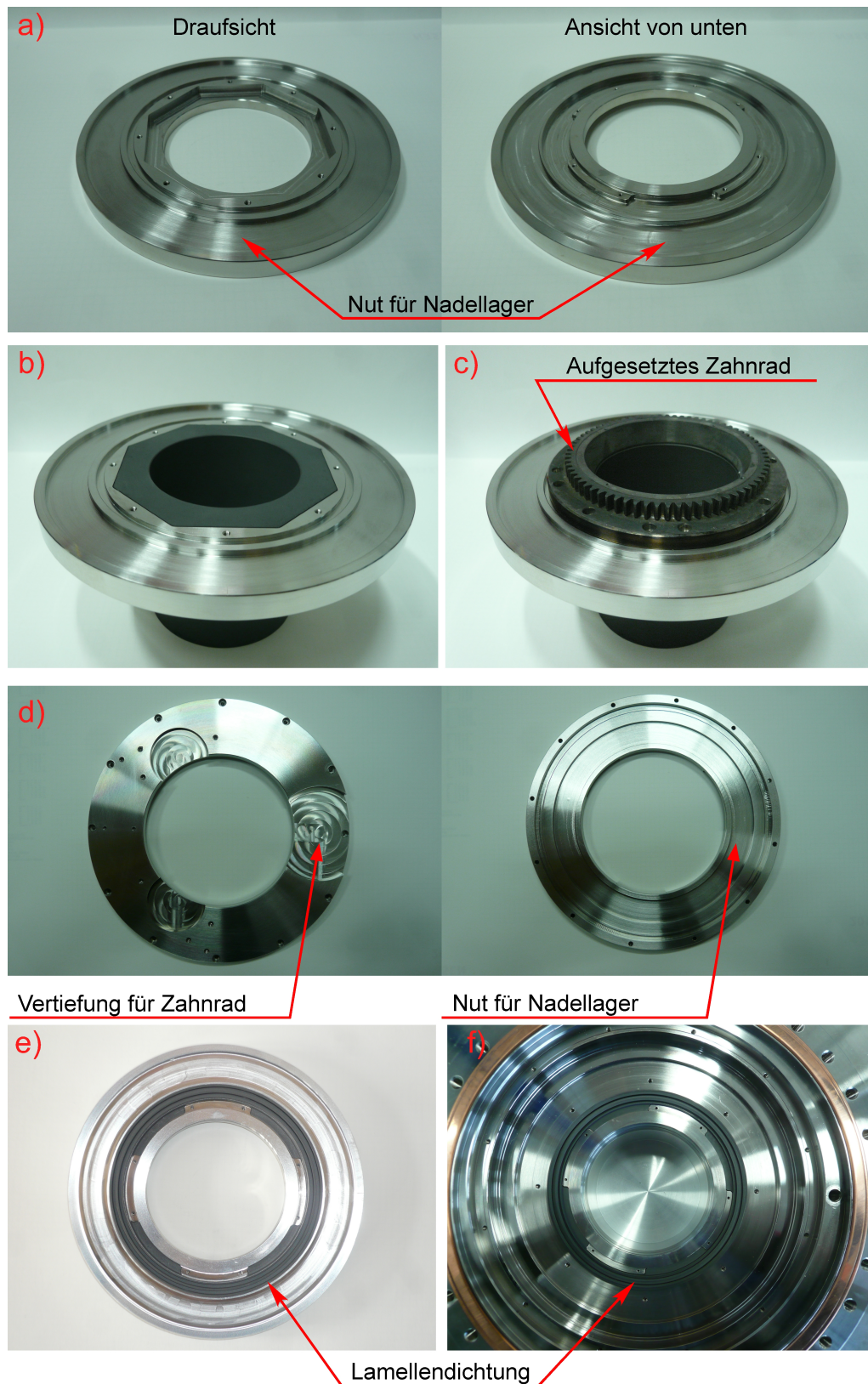


Abbildung 5.22: Ansichten der Graphittopf-Aufnahme a), mit eingesetztem Graphittopf b) mit montiertem Zahnrad c); Ansichten des Pressrings, d) links Draufsicht, rechts Ansicht von unten; eingesetzte Lamellendichtungen: in der unteren Seite der Graphittopf-Aufnahme e), im Verbindungsflansch eingesetzt f).

und die Schrittmotorsteuerung so angepasst, dass beim Anfahren die Haftreibung überwunden werden konnte. Außerdem wurde der Bronzegleitring durch einen Graphitgleitring ersetzt und die Funktion der Teflonelemente durch ein weiteres Radiallager und Lamellendichtungen aus Graphit (Abbildung 5.22 e, f) ersetzt. Die Dichtungen wurden unterhalb der Graphittopf-Aufnahme und auf dem Verbindungsflansch befestigt. Somit konnte die Abdichtung des Grobvakuums im HTCVD-Reaktor zum Hochvakuum der Expansionskammer aufrecht erhalten werden. Die Rotation des Graphittopfes wurde außerdem durch Verwendung eines zweiten Nadellagers reibungsärmer. Da beim Anfahren des Schrittmotors bei Verwendung des Graphitgleitings das System sich verkantete, wurden Graphittopf-Führungselemente konstruiert, die die entstehenden Kräfte aufnehmen (Abbildung 5.23). Bei weiteren Versuchen stellte sich heraus, dass trotz der Graphittopf-Führungselemente (Abbildung 5.23) der Graphitgleitring verkantete, sodass dieser durch zwei Axiallager ersetzt wurde. Nach der Optimierung wurde das gepulste Zerhackersystem charakterisiert.

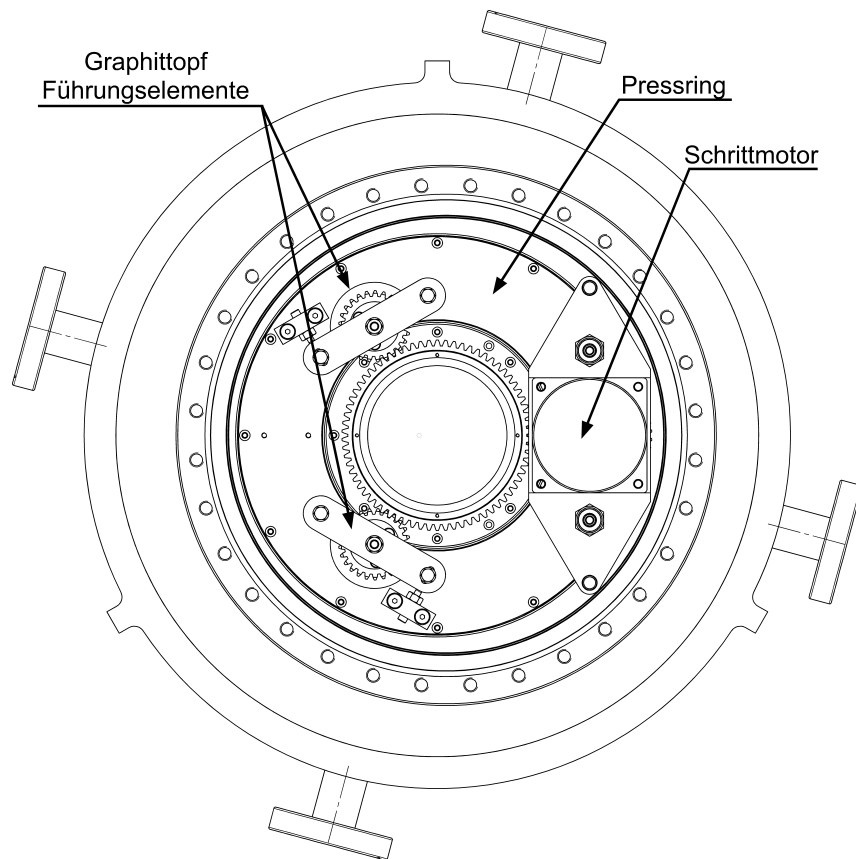


Abbildung 5.23: Aufsicht auf den Verbindungsflansch mit komplett zusammen-gesetztem Versuchsaufbau zur gepulsten Molekularstrahlerexpansion. Durch neukonstruierte Graphitopf-Führungselemente können die Kräfte beim Anfahren durch den Schrittmotor aufgenommen werden.

5.3.4 Funktionstest des Zerhackersystems

Dieses Unterkapitel beschreibt den Funktionstest des Zerhackersystems. Zunächst wurde die Effizienz der Druckreduktion bestimmt. Dazu wurde der Reaktor mit dem Verbindungsflansch geschlossen und das Zerhackersystem wie in Abbildung 5.24 mit den Modifikationen aus der Abbildung 5.21 zusammengebaut. Das System soll eingesetzt werden, um den SiC-HTCVD-Prozess bei höheren Drücken und höheren Temperaturen zu untersuchen. Da für das Zerhackersystem keine Daten vorlagen, wie es sich unter Druck verhalten würde, wurde es zur Schonung des teuren Equipments zunächst an einem einfacheren Aufbau getestet. Es sollte die Frage

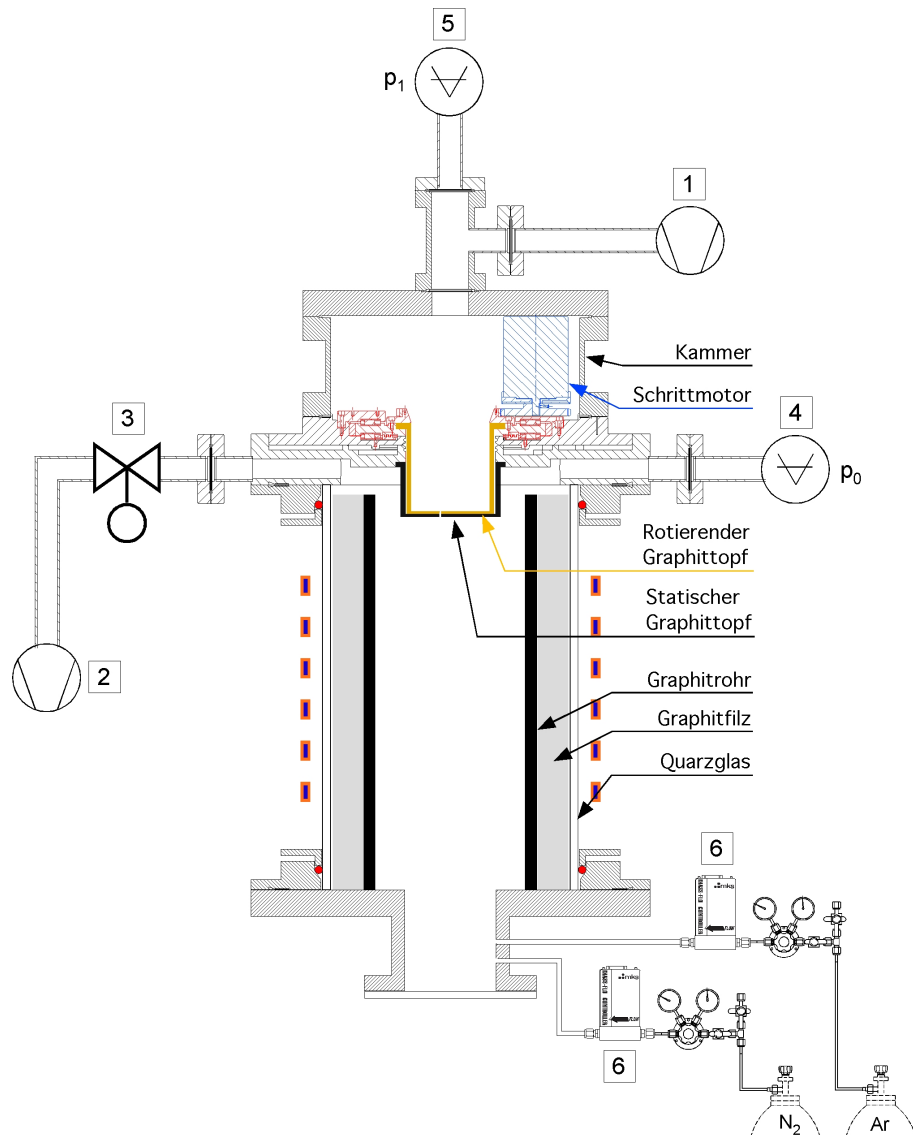


Abbildung 5.24: Schematischer Versuchsaufbau zur Überprüfung der Druckfestigkeit der Graphittöpfe bei Beaufschlagung des Reaktors mit unterschiedlichen Drücken. 1) Scrollpumpe, 2) Prozesspumpe, 3) Regelventil, 4 & 5 Druckmessröhren, 6) Massenflussregler.

geklärt werden, wie sich die Graphittöpfe bei hohen Druckunterschieden verhalten. Da der Boden des äußeren Graphittopfes einen Durchmesser vom 100 mm (mit einer Stärke von 2,5 mm) hat, entspricht dies einer Fläche von ca. 78 cm^2 , bei einem Druck von 1000 mbar im Reaktor und einem Druck von 10^{-3} bis 10^{-4} mbar (vernachlässigbar gegenüber dem Reaktordruck) in der Expansionskammer wirkt eine Kraft von ca. 78 kg auf den Topfboden. Da der innere Graphittopf (Durchmesser 88 mm, Stärke 2,5 mm) in diesen hineinragt, wird ein Teil der Kraft auf den inneren Topf übertragen. Sollte das System dem Druck standhalten, ist es kein Problem, es bei höheren Temperaturen einzusetzen, da mit zunehmender Temperatur die Festigkeit des hier verwendeten Graphits zunimmt (siehe Abbildung 5.25). Bei ca. 2700 K ist sie doppelt so groß wie bei RT. Daher wurde ein einfacher Versuch wie in Abbildung 5.24 konzipiert, indem ein CF-250 Zwischenstück mit einer Höhe von 100 mm auf den Verbindungsflansch angeflanscht wurde. Er wurde mit einem CF-250 Flansch der einen CF-40 Ansatzstutzen hatte, geschlossen und die entstandene Kammer mit der Vorpumpe (TriScroll 600) der Expansionskammer evakuiert. Bei einem Versagen der Graphittöpfe wäre der Schaden gering, während bei einem Versuch am Original-Aufbau vermutlich ein Totalschaden der Turbopumpe (TV3KT) der Expansionskammer die Folge wäre. Die Versuchsdurchführung sah folgendermaßen aus: Die Löcher der Graphittöpfe waren um 180° zueinander versetzt und der Reaktor wurde mit 5 slm Ar oder N_2 sukzessive beaufschlagt. In Abbildung 5.26 ist die Auswertung in einem Diagramm festgehalten. Es fällt auf, dass für Ar und N_2 ein nahezu identischer Druckanstieg beobachtet werden kann, das heißt für einen gegebenen Reaktordruck p_0 ist der Expansionskammerdruck p_1 etwa 1 % des im Reaktor herrschenden Drucks. Sollte das Zerhackersystem dicht sein, müsste sich der Enddruck der TriScroll 600 von $9,3 \cdot 10^{-3}$ mbar einstellen. Dieser Enddruck wurde nicht erreicht. Es können unterschiedliche Gründe dafür verantwortlich sein.

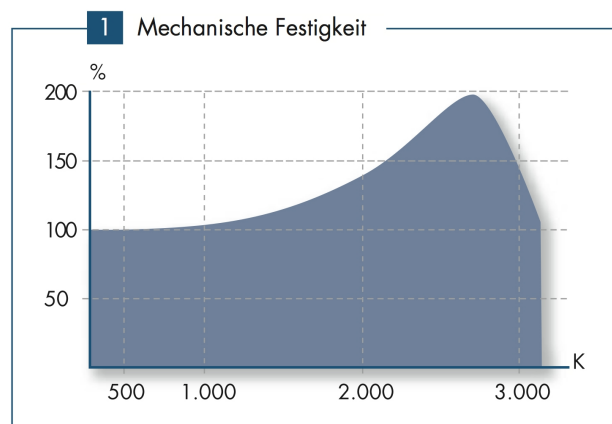


Abbildung 5.25: Dargestellt ist die Festigkeitszunahme des Graphits in Abhängigkeit von der Temperatur aus [120].

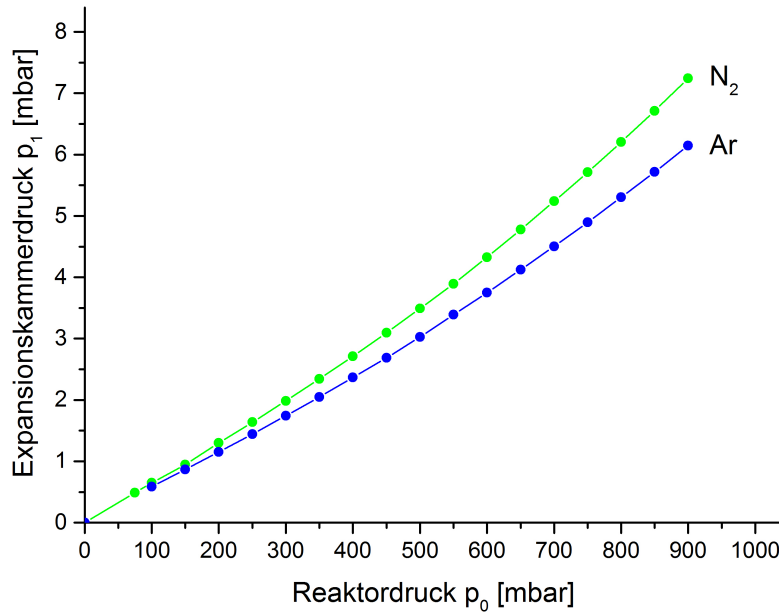


Abbildung 5.26: Gezeigt ist der Einfluss des Reaktordrucks p_0 bei geschlossener Düse auf den Expansionskammerdruck p_1 für Ar und N_2 .

Zum einen könnte ein Spalt zwischen dem äußeren Boden des inneren Topfes zum inneren Boden des äußeren Graphittopfes vorhanden sein. Da der innere Graphittopf rotiert, kann bei vorhandenem Spalt Gas aus dem Reaktor über die Düse des äußeren Graphittopfes durch den Spalt in die Düse des inneren Graphittopfes strömen. Ebenso könnte Gas durch die Töpfe diffundieren, da diese aus isostatisch gepresstem Graphit gefertigt sind. Der Druckanstieg ist jedoch so gering, dass er die Funktion des Zerhackers nicht beeinträchtigt.

Nachdem das System bei geschlossener Düse einen Druckunterschied von nahezu 1 bar zwischen Reaktor und Expansionsstufe standhielt, wurde dessen Verhalten beim Zerhacken untersucht. Dazu wurde derselbe Versuchsaufbau wie oben benutzt. Der Reaktor wurde mit 5 slm N_2 beaufschlagt und der Schrittmotor drehte den inneren Topf mit Frequenzen von 4 Hz, 5 Hz und 6 Hz. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 5.27 wiedergegeben und zeigen, dass sich der Expansionskammerdruck p_1 für die gewählten Frequenzen bei gleichem Reaktordruck p_0 nahezu gleich verhält. Die Unterschiede können durch das mechanische System herrühren, da dieses sich nicht mit der exakt gleichen Rotationsgeschwindigkeit bewegt und so die Düse unterschiedliche lange offen ist. Nachdem die Düse einen großen Reaktordruck und das Zerhacken überstanden hatte, wurde das Flugzeitmassenspektrometer an den Verbindungsflansch angeflanscht. Nun konnte das System unter realen Versuchsbedingungen getestet werden. Die Aufgabe war es, herauszufinden, mit welchem Druck

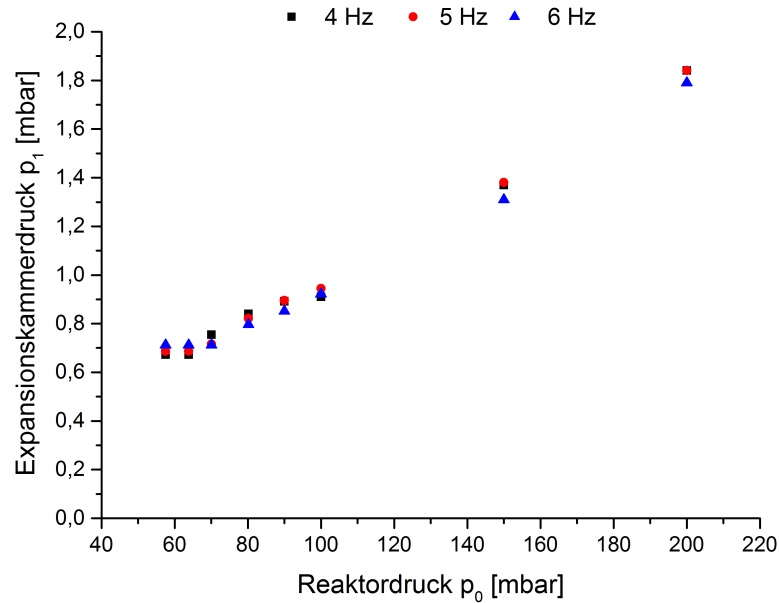


Abbildung 5.27: Dargestellt ist das Verhalten bei vorgegebenem Reaktordruck p_0 zum Expansionskammerdruck p_1 für drei Frequenzen.

der Reaktor beaufschlagt werden kann, ohne dass die Turbopumpe TV3KT unter zu großer Last läuft. Zunächst wurde der Reaktor mit einem konstanten Druck von 50 mbar mit 5 slm He oder Ar beaufschlagt und das Abhängigkeitsverhältnis des Expansionskammerdrucks p_1 vom Winkel des oberen Graphittopfes zum unteren Topf festgehalten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.28 dargestellt. Der größte Druck in der Expansionskammer wird natürlich bei offener Düse (0°) erhalten. Der Stoffmengenstrom $\frac{dn}{dt}$ durch eine Düse kann durch die Formel 4.7 wiedergegeben werden:

$$\frac{dn}{dt} = d \cdot p_0 \cdot \sqrt{\frac{\gamma}{M \cdot R \cdot T}} \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}}$$

Hier entspricht d dem Düsendurchmesser, γ ist das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten $\frac{c_p}{c_v}$, M ist die molare Masse, R die Gaskonstante, n ist die Stoffmenge und T entspricht der Temperatur im Reaktor. Wie aus der Formel 4.7 zu sehen ist, skaliert der Stoffmengenstrom $\frac{dn}{dt}$ mit $\sqrt{\frac{1}{M}}$, da γ für die Edelgase He und Ar gleich ist. Wird der Stoffmengenstrom nun für die einzelnen Gase berechnet und auf Helium normiert, so stimmen die Verhältnisse mit den Druckverhältnissen in Abbildung 5.28 recht gut überein. Nach einer Drehung des oberen Graphittopfes von 10° , unabhängig davon, ob nach links oder rechts gedreht wird, sinkt der Expansionskammerdruck auf einen konstanten Hintergrunddruck ab, unabhängig davon welcher Winkel angefahren wurde. Das Verhältnis zwischen der offenen Düse zu dem Hintergrunddruck (Mittelwertbildung aus den Daten für Links- und Rechtsdrehungen

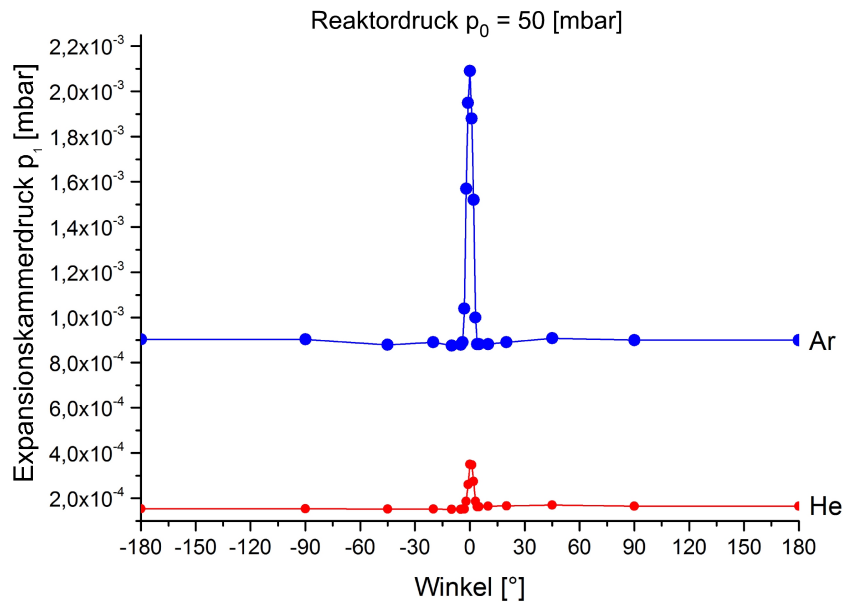


Abbildung 5.28: Betrachtung des Expansionskammerdruckes p_1 in Abhängigkeit vom Winkel (positiv im Uhrzeigersinn, negativ gegen Uhrzeigersinn gedreht) des oberen Graphittopfes zum unteren Topf bei konstantem Reaktordruck $p_0 = 50$ mbar für He und Ar.

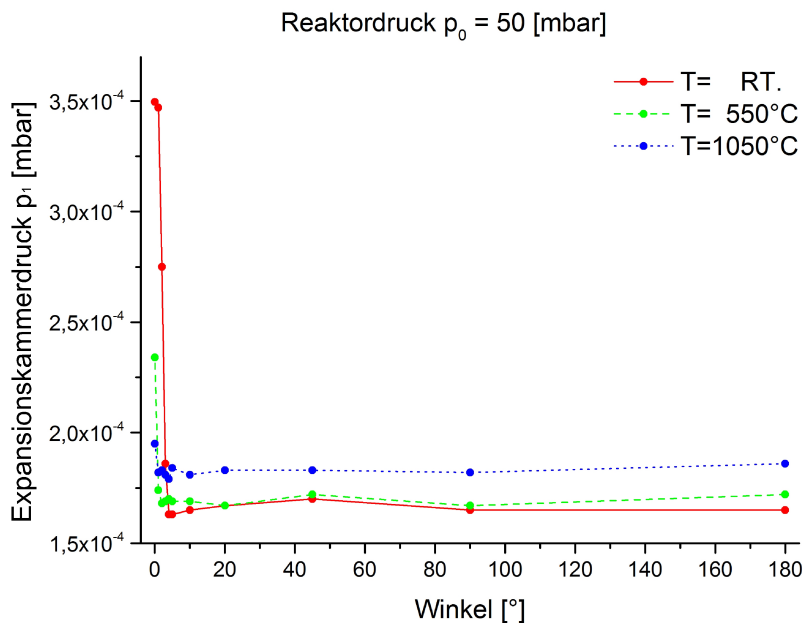


Abbildung 5.29: Betrachtung des Expansionskammerdruckes p_1 in Abhängigkeit vom Winkel des oberen Graphittopfes zum unteren Topf bei konstant gehaltenem Reaktordruck $p_0 = 50$ mbar für verschiedene Temperaturen.

ab 10°) ergibt einen Faktor von 2,2 für Helium und 2,3 für Argon. Um den Temperatureinfluss auf die Druckdifferenz zwischen Reaktor und Expansionskammer zu bestimmen, wurde das Zerhackersystem bzw. der Reaktor geheizt. Dazu wurde der Reaktor mit He auf einen Druck von 50 mbar beaufschlagt und bei zwei unterschiedlichen Temperaturen (bestimmt am äußeren Graphittopf) der Druck in der Expansionskammer bei unterschiedlicher Winkeleinstellungen des oberen Topfes zum unteren beobachtet. Das Verhalten ist in Abbildung 5.29 wiedergegeben. Wie zu erwarten, herrscht auch in diesem Fall bei offener Düse der größte Druck in der Expansionskammer. Er nimmt jedoch mit höherer Temperatur ab. Da in diesem Fall nur He eingesetzt wurde, skaliert der Teilchenfluss durch eine Düse wie folgt $\frac{dN}{dt} \propto \sqrt{\frac{1}{T_i}}$.

Anschließend wurde der Versuch mit dem gepulsten Zerhackersystem wiederholt, dabei wurde der Reaktor mit He oder Ar bei einem Druck von 50 mbar beaufschlagt und der sich einstellende Druck in der Expansionskammer als Funktion der Frequenz festgehalten. Zunächst wurde der Expansionskammerdruck bei offener Düse bestimmt und danach das System gepulst. Daraufhin fiel der Druck in der Expansionskammer auf einen kleineren konstanten Hintergrunddruck, der unabhängig davon ist, mit welcher Frequenz die Düse rotiert. Bildet man das Verhältnis zwischen offener Düse und dem Mittelwert der Drücke (Addition der Drücke für die jeweili-

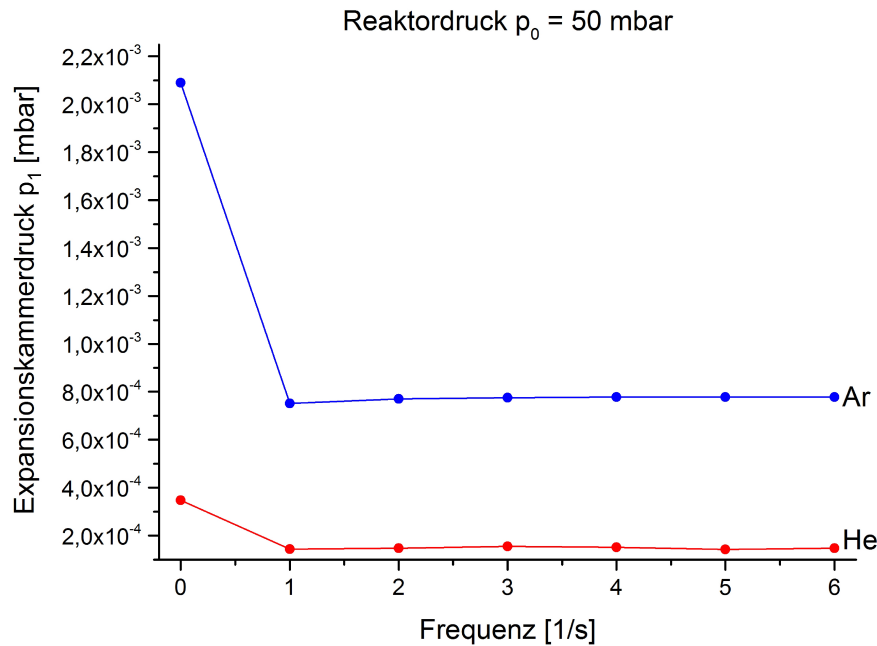


Abbildung 5.30: Betrachtung des Expansionskammerdruckes p_1 in Abhängigkeit der Rotationsfrequenz vom oberen Graphittopf zum unteren bei konstantem Reaktordruck $p_0 = 50$ mbar für He und Ar. Zum Vergleich ist der Expansionskammerdruck für die offene Düse bei 0 Hz angegeben.

gen Frequenzen), ergibt sich für He ein Faktor von 2,3 und für Ar 3,0. Gegenüber dem Versuch der Winkelabhängigkeit hat sich der Faktor für Helium unwesentlich verbessert. Im Fall von Ar beträgt die Verbesserung etwa 30 %. Um den maximalen Betriebsdruck zu bestimmen, wurde der Reaktor sukzessive mit He beaufschlagt und der sich einstellende Druck in der Expansionskammer festgehalten. Ebenso wichtig war es, die Leistungsaufnahme der TV3KT zu beobachten, um festzustellen, ob diese im Normalbetrieb läuft. Es stellte sich heraus, dass das jetzige System eingesetzt werden kann, um den Reaktordruck gegenüber der offenen Düse um das Zweifache zu erhöhen, das heißt mit 100 mbar wie in Abbildung 5.31 dargestellt. Im Ausblick wird gezeigt, dass das System zum Zerhacken des Molekularstrahls eingesetzt werden kann, um den Betriebsdruck weiter erhöhen zu können.

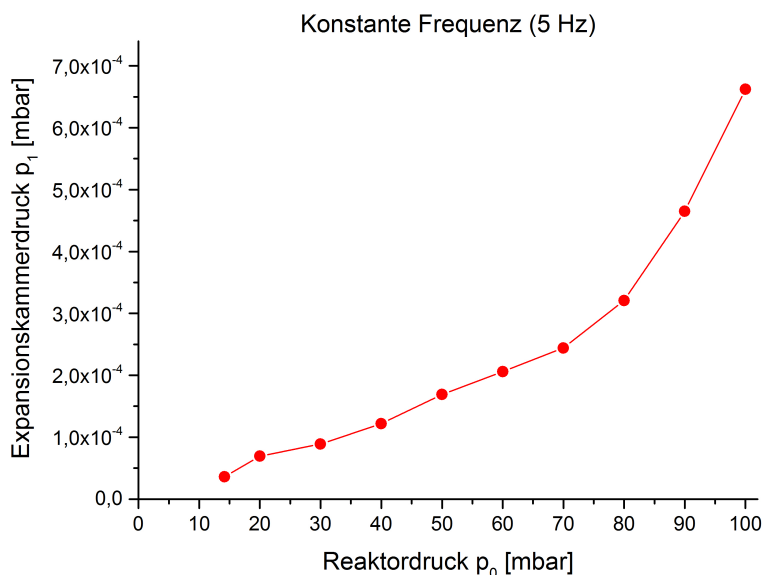


Abbildung 5.31: Betrachtung des Expansionskammerdruckes p_1 als Funktion des Reaktordrucks p_0 bei konstanter Frequenz (5 Hz) zur Bestimmung der maximal möglichen Druckbeaufschlagung des Reaktors.

5.4 Synchronisation des Gesamtsystems

Da die Probenahme mit Hilfe eines gepulsten Zerhackersystems durchgeführt wird, muss der Zeitpunkt der Triggerung von Molekularstrahl-, Laserpuls- und der TOF-Hochspannungspulserzeugung synchronisiert werden. Der Triggermechanismus besteht aus einer Laserdiode und einer schnell ansprechenden Photodiode. Der Zusammenbau der beiden Elemente ist in Abbildung 5.32 gezeigt. Passiert das Trigger-Loch der Kreisscheibe den Strahlengang der Laserdiode, so wird ein Puls in der Photodiode erzeugt, wie in Abbildung 5.34 gezeigt. Die Kreisscheibe ist mit dem rotierenden Graphittopf verbunden, der einen gepulsten Molekularstrahl erzeugt. Die Photodiode liefert einen Puls von +5 V, der in den SRS-DG535 (Stanford Research Systems Delay-Generator) eingespeist wird. Dieses Gerät wandelt das Signal aus der Photodiode in einen TTL-Puls um, der mit einer einstellbaren Verzögerung an verschiedene Geräte weitergeleitet wird, z. B. an den Laser als Ionisationsquelle, das Oszilloskop, die Hochspannungspulser des TOF und die Datenerfassungseinheit (Abbildung 5.33). Die Taktschwankung zwischen dem Ausgangspuls der Photodiode und dem TTL-Puls des SRS-DG535 beträgt dabei weniger als $5\mu\text{s}$ und wird von den mechanischen Instabilitäten des rotierenden Teils des Zerhackersystem verursacht. Sie macht sich in einer Änderung der Flankensteigung des Eingangssignals bemerkbar. Die erzeugten TTL-Pulse, die für die Steuerung der Anlage verwendet

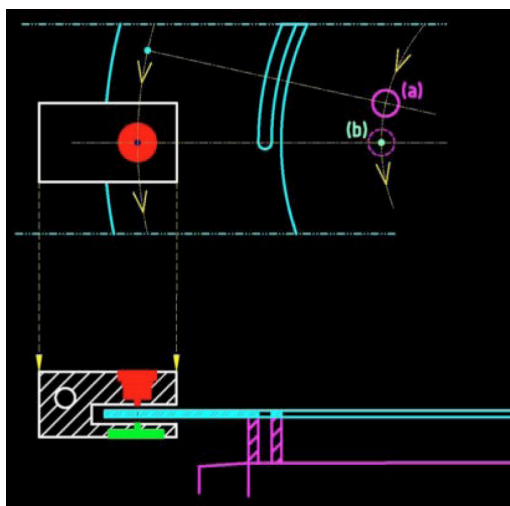


Abbildung 5.32: Dargestellt sind im oberen Teil eine Draufsicht und im unteren Teil der Abbildung ein Schnitt durch den mechanischen Teil der Triggereinheit. Die Laserdiode (rot) und die Photodiode (dunkelgrün) sind in der selben Fassung (weiss) angebracht, zwischen diesen ist ein Schlitz, in der sich eine Kreisscheibe (hellgrün) mit einem Trigger-Loch frei bewegen kann. Die Kreisscheibe ist auf dem Zahnrad des rotierenden Graphittopfes (siehe Abbildung 5.34 links) befestigt (violett).

werden, sind stabil bis zu mehreren Nanosekunden. In Abbildung 5.34 wird das Ausgangssignal der Photodiode und der vom DG535 erzeugte TTL-Puls dargestellt. Bei den TOF-Messungen werden die Repeller- und die Extraktionselektrode gepulst.

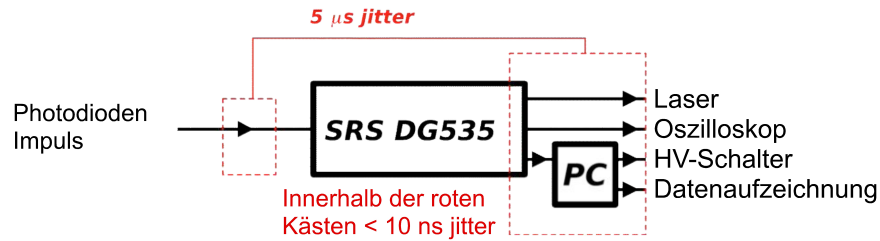


Abbildung 5.33: Triggerschema im verwendeten TOF-Setup.

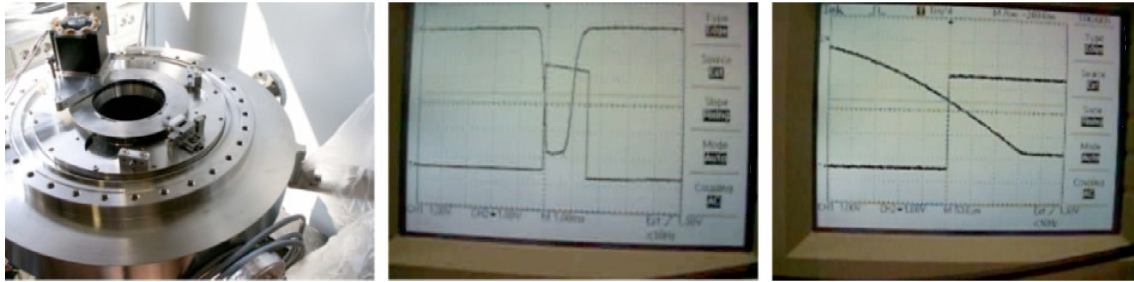


Abbildung 5.34: Links: Flanschansicht von oben. Zu sehen sind die rotierende Düse im eingebauten Zustand sowie das montierte Triggersystem. Mitte: Obere Kurve: Erzeugtes Signal der Photodiode, untere Kurve: der erzeugte TTL-Puls (Transistor-Transistor-Logik) (Zeitskala 1ms/div). Rechts: Detailansicht: Anstiegsflanke des TTL-Pulses zu Abtriegsflanke des Photodioden-Signals (Zeitskala 50 µs/div).

6. Massenspektrometrische Untersuchung der SiC-Synthese

In diesem Kapitel werden die ersten Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchung der SiC-Synthese vorgestellt. Mit einer bekannten Substanz, Toluol, wird das TOF in Betrieb genommen. Zunächst wird auf die Charakterisierung der gasförmigen Präkursoren eingegangen und der Einfluss der Laserionisation auf die Massenspektren diskutiert. Danach wird auf die Untersuchung der Gasphase als Funktion des Drucks, als Funktion der Temperatur und bei konstanter Temperatur eingegangen.

6.1 Voruntersuchung

Für Testmessungen an einem gut untersuchten System wurde zunächst Toluol, dessen Remp-Massenspektrum aus der Literatur [111][114] bekannt ist, mit Hilfe eines Verdampfers (Abbildung 6.1) in den Reaktor eingeleitet. Das Toluol-Molekül C_7H_8

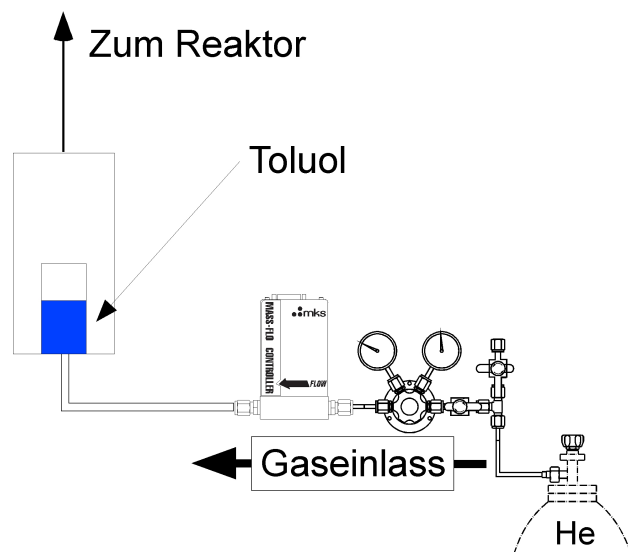


Abbildung 6.1: Schematischer Aufbau des Verdampfers für Toluol. C_7H_8 wird in einem Becherglas in ein KF-40 Rohrstück eingebracht und in einem He-Gasstrom verdampft. Der He-Fluss wird mit Hilfe eines MFCs geregelt.

hat eine Masse von 92,1384 u und ein Ionisationspotenzial von 8,82 eV [110],[111]. Als Flüssigkeit hat es bei RT einen Dampfdruck von 6 mbar [111]. Somit ist sichergestellt, dass genügend Toluol verdampft. Der Druck im Reaktor betrug 30 mbar, die Probenahme erfolgte über die statische Düse (Graphittopf). Die Ionisation erfolgte mit einem Excimer-Laser. Der Strahl des Excimer-Lasers ist rechteckig mit den Maßen 5 x 21 mm. Er wird über vier Spiegel zwischen die Repeller- und Extraktionsblende gelenkt. Vor dem Einkoppeln in das TOF wird der Strahl durch eine runde Irisblende auf einen Durchmesser von 2,5 mm reduziert. Dabei wurde überprüft, ob der Strahl mittig in das CF40-Fenster des TOFs eintritt und nach dem Durchqueren des TOFs mittig aus dem gegenüberliegenden CF40-Fenster austritt, um sicherzustellen, dass der Strahl nicht auf die Elektroden (Repeller- bzw. Extraktionsblende) trifft und so freie Elektronen erzeugt. Das Laser-Licht hat eine Wellenlänge von 248 nm. Dieser Wert entspricht einer Photonenenergie von 5 eV. Die Energie, die nach der Blende ankommt, beträgt 1,03 mJ (gemessen mit EnergyMaxTM Sensor und zugehörigem Auslesegerät der Firma Coherent). Das vollständige Massenspektrum ist in Abbildung 6.2 gezeigt. Es fällt auf, dass die „Quasi-Peaks“ des Start- und des Extraktionstriggers im Massenspektrum (MS) vorhanden sind. Die schraffierten Rechtecke verdeutlichen die betroffenen Stellen im MS. Zur besseren Identifizierung der Peaks bzw. deren Massenzuordnung ist ein kleiner Bereich (80–100 u) des Massenspektrums in Abbildung 6.3 vergrößert dargestellt. Zunächst einmal kann im Massenspektrum dem Molekülion-Peak eine Masse von 92,1384 u und die Summenformel C_7H_8 zugeordnet werden. Der Peak kommt durch einen 1+1-Rempi-Prozess zustande, bei dem ein Elektron aus dem Molekül gelöst wird. Aus dem gleichen Prozess entsteht der Isotopenpeak bei 93,1397 u, da Kohlenstoff [115] in der Natur nicht als monoisotopisches Element vorkommt, sondern als ein Isotopengemisch aus ^{12}C (98,93 %) und ^{13}C (1,07 %). In den Spektren wird das Verhältnis der natürlichen Häufigkeit beider Isotope richtig wiedergegeben. Der intensivste Peak mit der Summenformel $C_7H_7^+$ entspricht einer Masse von 91,1305 u. Er entsteht durch Fragmentation, d. h. unter Abspaltung eines H-Atoms während der Ionisation. Durch Abspaltung von zwei H-Atomen aus dem Molekül kommt der Peak bei einer Masse von 90,1226 u zustande. Zwischen dem Peak bei $\frac{m}{z} = 90$ und dem Peak bei $\frac{m}{z} = 91$ befindet sich ein Peak mit beachtlicher Intensität, dieser rührt aus einem metastabilen Ionenzerfall her. Metastabile Ionen sind Ionen, die am Ionisationsort eines Massenspektrometers gebildet werden und deren Lebensdauer zu groß ist, um dort zu fragmentieren. Sie überstehen den Beschleunigungszyklus intakt und zerfallen im feldfreien Raum auf dem Weg zum Detektor. Erfolgt der Zerfall zwischen Ionenquelle und Reflektor, dringen die Fragmente unterschiedlich weit in das Abbremsfeld des Reflektors ein und werden auch nur entsprechend der Masse des Fragments wieder beschleunigt, sodass sie bei einer anderen Flugzeit auftreten als das ursprüngliche

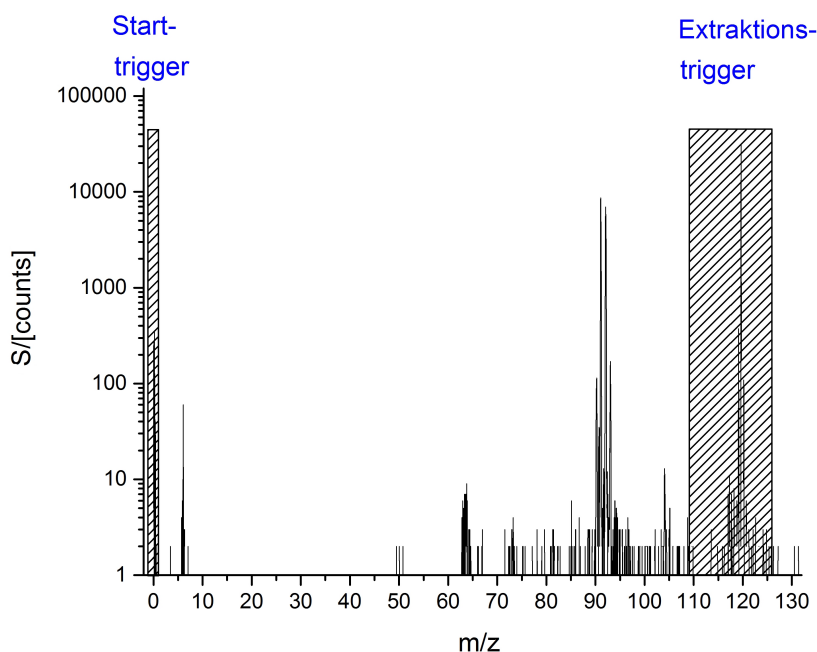


Abbildung 6.2: Massenkaliertes TOF-Spektrum von Toluol C_7H_8 ($\frac{m}{z} = 92$), erhalten mittels Laserionisation bei 248 nm.

Mutterion. Wenn der Zerfall erst nach dem Reflektor erfolgt, behalten die Fragmente in etwa die Geschwindigkeit des Mutterions und treffen gemeinsam mit den Ionen des Mutterions am Detektor ein. Sie werden in diesem Fall nicht als getrennte Massenpeaks detektiert. Drei weitere Peaks mit unterschiedlichen Intensitäten können den Massen 6, 64 und 104 u zugeordnet werden. Der Peak, der der Masse 6 u entspricht, kann nicht real sein, da dieser einem doppelt geladenem Kohlenstoff-Atom $[^{12}C]^{2+}$ entsprechen müsste. Damit dieses erzeugt wird, müsste eine Energie von ca. 24 eV [92] zur Ionisation zur Verfügung stehen. Da dies etwa mindestens fünf Photonen entspricht, ist es hier sehr unwahrscheinlich und es wird davon ausgegangen, dass der Peak durch Rauschen verursacht wird. Des Weiteren kann der Peak, bei Masse 104, nicht durch Ionisation des Toluol erzeugt werden. Vermutlich handelt es sich bei diesem Peak um Styrol, das als Verunreinigung in kleinen Konzentrationen im Toluol gelöst ist. Bei dem Peak mit einer Masse von 64 u handelt es sich um ein Toluol-Fragment. Ebenso wie der Peak bei der Masse 93 u kommt auch das Fragment bei Masse 64 u in den Literaturspektren des Toluols vor [111][114]. Im Folgenden sind zwei weitere Toluol-Massenspektren aus der Literatur in Abbildung 6.4 und 6.5 gezeigt, um einen Vergleich mit dem hier gemessenen Spektrum vorzunehmen. Das Spektrum von Boesl et al. in Abbildung 6.4 wurde durch Laserionisation (Farbstoff-Laser mit einer Wellenlänge von 266 nm) erhalten und das in Abbildung 6.5 durch Elektronenstoß-Ionisation erzeugt. Die Laserionisations-Spektren zeigen eine ziemlich gute Übereinstimmung mit den hier gemessenen Spektren (vergleiche

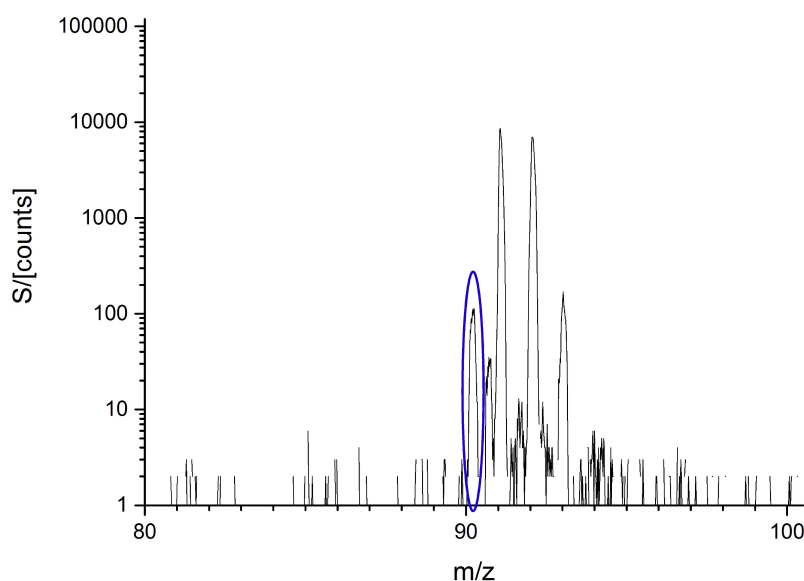


Abbildung 6.3: Hier wird ein Teil des Massenspektrums aus Abbildung 6.2 vergrößert dargestellt. Der Peak mit der größten Intensität wird Basispeak genannt, rechts davon ist der Molekülpeak und mit wesentlich geringerer Intensität der Isotopenpeak. Links vom Basispeak befindet sich ein Fragment, das durch Abspaltung von zwei H-Atomen aus dem Molekülpeak der Masse 92,1384 u hervorgeht. Zwischen diesen Peaks befindet sich ein weiterer Peak, der als metastabiles Ion klassifiziert werden kann.

Abbildung 6.2 und 6.4). Die geringen Unterschiede betreffen das Fragmentierungsmuster. Ursachen für das Auftreten bzw. Fehlen der blau bzw. rot markierten Peaks in den betrachteten Spektren können durch Unterschiede zwischen den verwendeten Lasern erklärt werden. Der von Boesl et al. benutzte Farbstoff-Laser emittiert Licht mit einer Wellenlänge von $\lambda = 266$ nm bzw. Photonen mit einer Energie von etwa 4,7 eV. Der hier benutzte Excimer-Laser emittiert Licht mit $\lambda = 248$ nm bzw. Photonen von 5,0 eV. Der Energieunterschied der Photonenenergie erscheint gering, er hat aber einen Einfluss auf das Massenspektrum. Obwohl beide Laser Resonanzen des aromatischen Rings des Toluols anregen, führen Unterschiede in den Überlappungsintegralen des Photons mit der Resonanz zu unterschiedlichen Ionisationseffizienzen für beide Wellenlängen. Das Fragmentierungsmuster bei Mehrphotonen-Ionisationsprozessen wird durch die Überschussenergie bestimmt, die im Ion verbleibt. Je mehr Photonen absorbiert werden, umso größer ist diese Energie. Die Wahrscheinlichkeit, dass mehrere Photonen vom gleichen Molekül absorbiert werden, steigt mit der Photonendichte, sodass hohe Photonendichten zu mehr Fragmentierung führen. Die Photonendichte in diesem Experiment übersteigt die Photonendichte in den Experimenten von Boesl um mehrere Größenordnungen. Entsprechend werden hier mehr

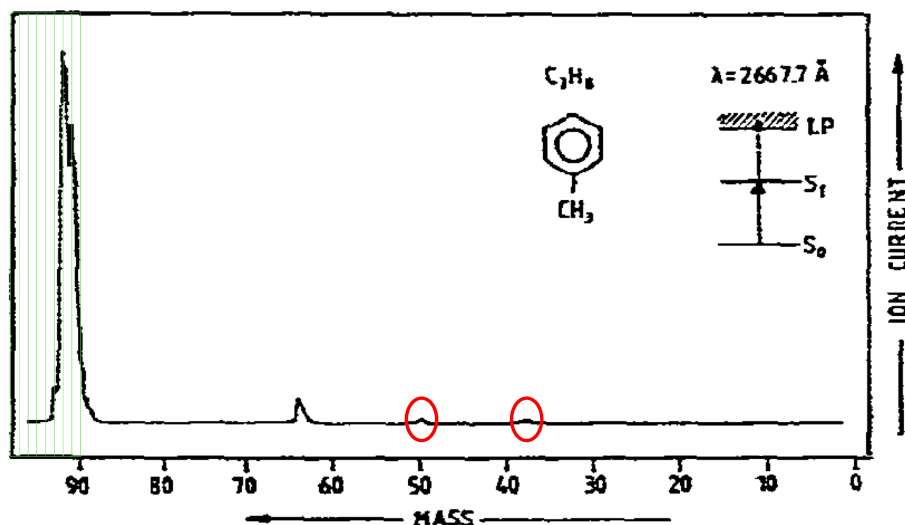


Abbildung 6.4: Dargestellt ist ein Toluol-Massenspektrum aus [111], das mittels Laserionisation (Farbstoff-Laser mit $\lambda = 266 \text{ nm}$) erhalten wurde. Da die Peaks der unterschiedlichen Massen sich überlagern, ist zur besseren Übersichtlichkeit das Spektrum ab der Masse 90 mit grünen vertikalen Strichen unterlegt worden. In diesem Bereich können drei Massen zugeordnet werden. Der größte Peak ist der Basispeak. In diesem Fall entspricht er auch dem Molekülpeak. In der rechten Schulter befindet sich mit etwa 75% der Intensität des Hauptpeaks ein Molekülpeak mit der Masse 91 u, der aus Fragmentierung des Toluolmoleküls entsteht. In Abbildung 6.3 kann der Isotopenpeak in der linken Hälfte der Basis gefunden werden.

Fragmente beobachtet. Das Spektrum in Abbildung 6.5 wurde nach Elektronenstoß-Ionisation aufgenommen. In den EI-Spektren treten wesentlich mehr Massen auf als in den Spektren, die mittels Laserionisation bestimmt wurden. Durch die hohe Überschußenergie bei einer Ionisation mit 70 eV tritt im Falle des Toluolmoleküls starke Fragmentierung auf. Daraus folgt, dass eine Ionisation mittels eines Lasers bevorzugt werden sollte, weil diese „weicher“ bzw. fragmentierungsärmer ist. Allerdings lassen sich aus dem Fragmentierungsmuster Strukturinformationen gewinnen, d. h. Moleküle bzw. deren Strukturen können an Hand des Muster identifiziert werden. Da in dieser Arbeit Spezies unbekannter Struktur untersucht werden sollen, deren Fragmentierungsmuster nicht bekannt ist, wurde die Laserionisation bevorzugt, um möglichst den Molekülpeak zu detektieren und somit die Masse der Spezies bestimmen zu können. Jedoch können die selben Peaks, die in den beiden Spektren der Abbildungen 6.3 und 6.4 detektiert wurden, in dem EI-Spektrum gefunden werden. Das EI-Spektrum kann daher bei der Interpretation der Spektren helfen.

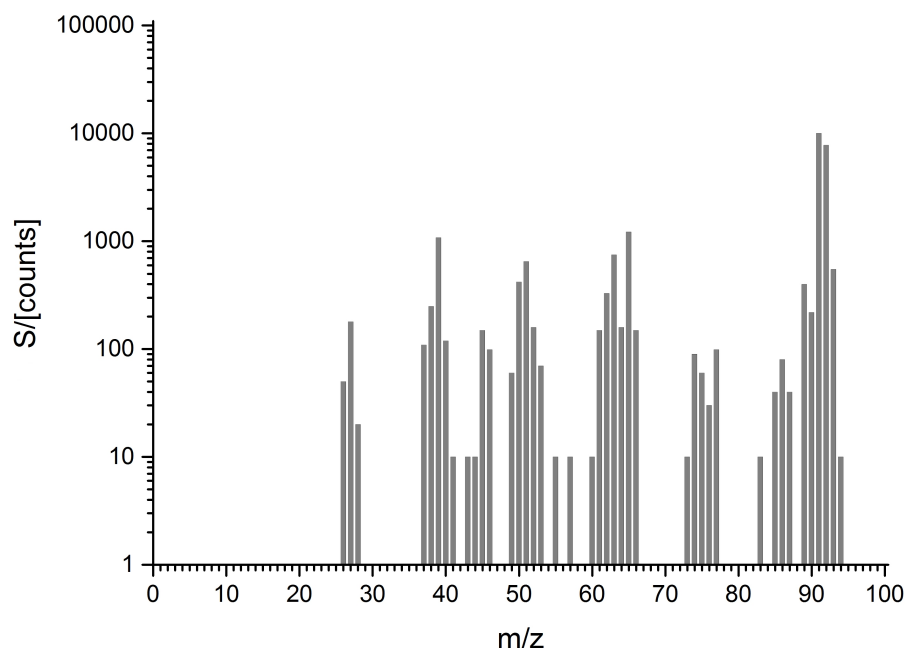


Abbildung 6.5: Massenspektrum von Toluol aus der NIST-Datenbank [114], das durch Elektronenstoß-Ionisation erhalten wurde.

6.2 Massenspektrometrische Untersuchung der SiC-Synthese

Die massenspektrometrische Untersuchung der SiC-Synthese erfolgte nach einem festen Ablauf. Wenn nicht anders erwähnt, wird jeweils 2,3 Standard-Liter pro Minute (slm) He bei einem Druck von 10 mbar in den Reaktor gegeben. Davon werden jeweils 1 slm für die Graphitfilz-Spülung, 0,5 slm für die Fenster-Spülung und weitere 0,5 slm als Schleiergas verwendet. Die restlichen 0,3 slm dienten bei den Versuchen in der Heizphase der Experimente als Äquivalent für das Silan (5 % SiH_4 in 95 % He), das in He gelöst ist. Beim Erreichen der Endtemperatur wird das He-Äquivalent durch den Präkursor in He (5 % SiH_4 in 95 % He) ersetzt. Würde dies nicht getan, würde sich bei plötzlicher Zugabe von 0,3 slm (5 % SiH_4 in 95 % He) der Volumenfluss ändern, sodass die Temperatur zeitaufwändig nachgeregelt werden müsste, weil der Gasfluss um ca. 15 % gestiegen ist. Bei Propan kann diese Problematik vernachlässigt werden, da der C_3H_8 -Fluss nur ein Fünfzigstel des Flusses des gelösten Silan in He beträgt. Nachdem die optimalen Parameter des Lasers für die Laserionisation ermittelt wurden (siehe Voruntersuchung), sind immer dieselben Einstellungen zum Einsatz gekommen.

6.2.1 Charakterisierung der Präkursoren

Da Silan und Propan als Präkursoren für die SiC-Bildung im Reaktor bei allen Experimenten und zu allen Zeitpunkten in vergleichsweise hohen Konzentrationen vorkommen, sollten ihre Spektren unter den gleichen experimentellen Bedingungen ermittelt werden, um sie von Spektren der Produkte unterscheiden zu können. Ziel war es, zunächst die Flugzeiten der Vorläufermoleküle zu bestimmen. Im Vergleich zu Messungen bei erhöhter Temperatur kann dann leicht festgestellt werden, ob die Vorläufermoleküle erhalten bleiben oder dissoziieren und zu neuen Verbindungen reagieren. Um ein Massenspektrum des reinen Mono-Silans SiH_4 bzw. des Propans C_3H_8 zu ermitteln, wurde derselbe Aufbau benutzt wie zur Bestimmung des Toluol-Spektrums. Der HTCVD-Reaktor wurde bei Raumtemperatur mit einem Druck von 10 mbar beaufschlagt, dieser wurde jeweils mit einem Gasfluss von 0,3 slm Silan (5 % SiH_4 in 95 % He) oder einem Propanfluss (100 % C_3H_8) von 5 sccm oder einem Gemisch beider mit weiteren 2,0 slm He (jeweils 0,5 slm für die Fensterspülung und Schleiergas, 1 slm Filzspülung) erzeugt. Die Gasflüsse der Präkursoren (als Gemisch) waren so gewählt, dass das stöchiometrische Verhältnis der Si-Atome und C-Atome 1:1 betrug. Es zeigt sich jedoch, dass bei RT weder ein Massenspektrum für Silan noch für Propan erhalten werden konnte. Der Grund dafür liegt bei deren hohen Ionisationsenergien von etwa 11 eV [110]. Der Excimer-Laser emittiert Photonen mit 5 eV. Damit eine Ionisation stattfindet, muss ein Drei-Photonen-Prozess stattfinden. Ein solcher Prozess ist jedoch statistisch gesehen unwahrscheinlich, sodass Silan und Propan nicht ionisiert werden können. Da die Ionisationswahrscheinlichkeit mit der Photonendichte steigt, wurde versucht, die Photonendichte im Ionisationsvolumen durch Fokussierung des Lasers zu erhöhen. Zu diesem Zweck wurde nach der Irisblende eine plankonvexe Zylinderlinse mit einer Brennweite von 310 mm in den Strahlengang gebracht. Die plankonvexe Zylinderlinse bildet punktförmige Objekte linienförmig auf ihre Brennweite ab. Durch die linienförmige Auffächerung des Laserstrahls können mehr Ionen erzeugt werden, weil der freie Molekularstrahl nicht punktförmig, sondern im gesamten Durchmesser ionisiert werden kann. Die Linse wurde so platziert, dass die Brennweite genau in der Mitte der Repeller- und Extraktionsblende liegt. Vor der Fokussierung des Strahls ist dessen Energie zu 1 mJ bestimmt worden. Obwohl die Photonendichte am Ionisationsort wesentlich erhöht war, konnte keine Ionisation der Präkursormoleküle erreicht werden. Der nächste Schritt war, Silan während des Aufheizens in den Reaktor einzuleiten und den Prozess massenspektrometrisch zu beobachten. Aus der Dissoziation von Silan bei höheren Temperaturen sollten reine Si-Partikel gebildet werden, sodass leicht festgestellt werden kann, ob es Unterschiede zwischen reinem Silan und einem Gasgemisch aus Silan und Propan gibt. Nachdem Silan für einige Zeit in den heißen Reaktor

eingeleitet worden war, stellte sich heraus, dass sich die Si-Spektren kaum noch veränderten. Daher wurde der Reaktor unter Zufluss von He ausgepumpt. Dabei stellte sich heraus, dass weitere Si-Signale im Restgas auftraten, wie die Abbildung 6.6 a) zeigt. Dort sind Spektren zu mehreren Zeitpunkten gezeigt, die direkt nach dem Ende der Silanzugabe a) nach 25 min. b) und nach 95 min. c) aufgenommen worden sind. Es sind Massen bis zu 550 u mit unterschiedlichen Intensitäten detektiert. Ein weiterer wichtiger Punkt ist, dass auch ohne Propanzufuhr C und C₂ detektierbar sind. Daher können in diesem Spektrum die Peaks nicht eindeutig zugeordnet werden. Der Kohlenstoff muss aus vorherigen Versuchen mit Propan stammen und sich nun von der Reaktorwand lösen. Wird nun das Spektrum b) aus derselben Abbildung 6.6 betrachtet, ist zu erkennen, dass sich die Intensitäten um das Zweifache erhöht haben, obwohl der Silanfluss schon 25 Minuten zurückliegt. Weiterhin haben auch die C- und C₂-Intensitäten zugenommen. Wird nun das Spektrum c) in der Abbildung 6.6 betrachtet, sind 95 Minuten vergangen und zwischenzeitlich wurde der Reaktor komplett abgepumpt. Man erkennt, dass die Intensitäten kleiner geworden sind und sich mit zunehmender Verweilzeit größere Massen gebildet haben. Aus diesem Versuch können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden: Alleinige Versuche mit Propan sollten vermieden werden, da ausschließlich Kohlenwasserstoffe (Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe PAK) gebildet werden und diese sich im Reaktor absetzen, deshalb wurde dieses nicht mehr verfolgt. Nach jedem Versuch muss der Reaktor einer vollständigen Reinigung (Verbindungs-Flansch unten) unterzogen werden. Anschließend muss der Reaktor für mindestens 9 Stunden bei einer Temperatur von über 2000 °C ausgeheizt werden. Nach dieser Prozedur konnte keine Kontamination in dem Restgasspektrum des Versuches 6.2.5 entdeckt werden (siehe Abbildung 8.3 auf Seite 128 im Anhang).

Zu den Restgasen, das in Abbildung 6.6 dargestellten Spektrums c), wurden nun gleichzeitig Silan und Propan gegeben, das Spektrum das erhalten worden ist, ist in Abbildung 6.6 d) gezeigt. Nach der Zugabe sind alle vorkommenden Peaks gewachsen, am deutlichsten ist dieses ab der Masse von 400 u zu sehen (z. B. bei den Massen von 423 u und 505 u). Die Spektren sind also deutlich unterscheidbar. Aufgrund der Kohlenstoff-Kontamination in den Silan-Vorversuchen ist aber keine Zuordnung der Peaks möglich, da in der Gasphase nun Si-Partikel, SiC-Partikel und PAK vorliegen können.

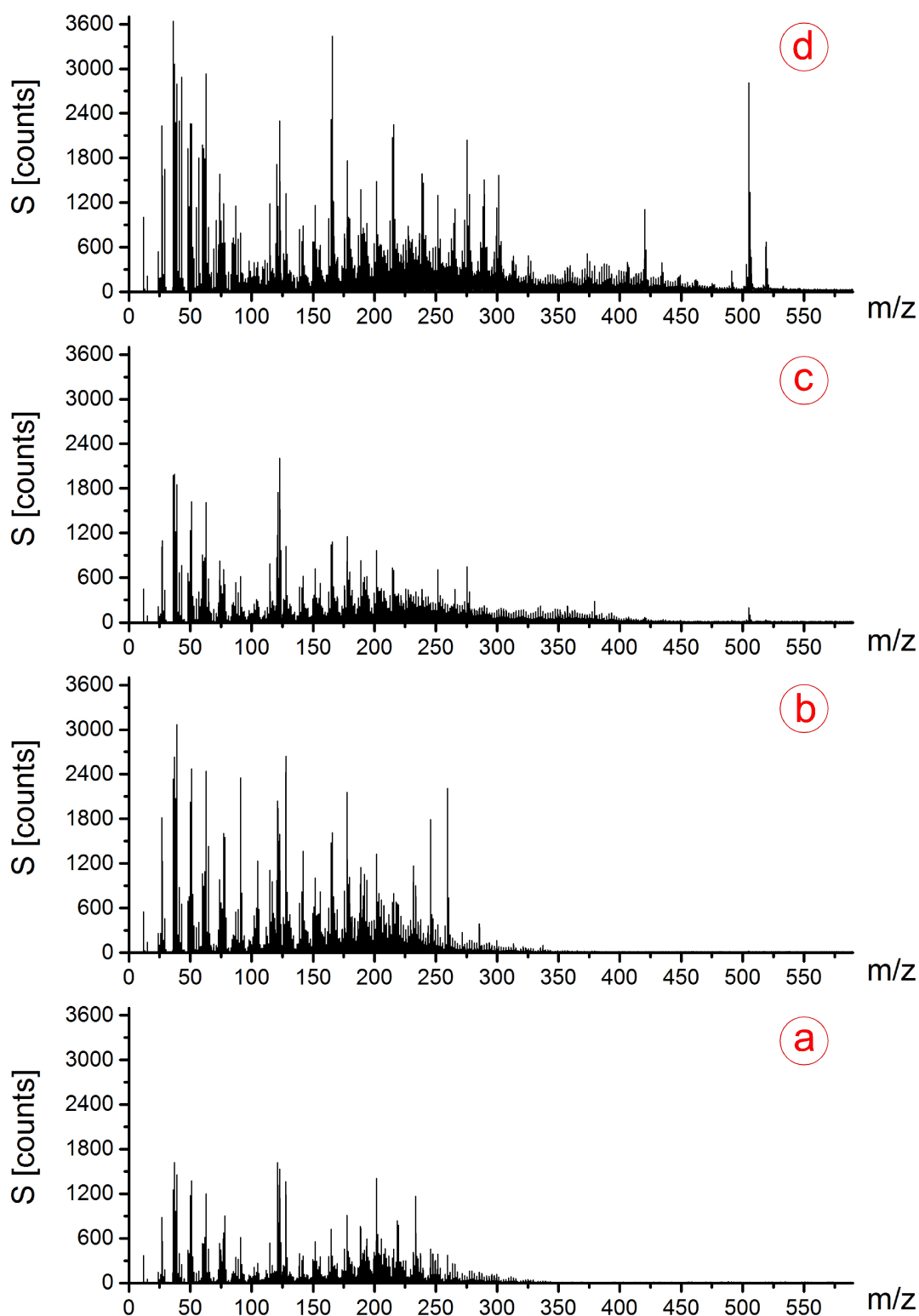


Abbildung 6.6: Restgasspektren a) b) c) bei einem Reaktordruck von 10 mbar nach dem letzten SiH_4 -Einlass zu unterschiedlichen Zeiten aufgenommen. Spektrum a) zum beliebigen Zeitpunkt $t_0 = 0$ aufgenommen, Spektrum b) 25 min. nach Spektrum a) sowie Spektrum c) 95 min. nach dem Spektrum a) aufgenommen. Spektrum d) nach Zugabe von SiH_4 und C_3H_8 bei einem Reaktordruck von 10 mbar aufgenommen.

6.2.2 Einfluss der Laserionisation auf die SiC-Massenspektren

Der Einfluss der Laserionisation auf die Spektren wurde im Anschluss an die in Kapitel 6.2.1 beschriebenen Experimente untersucht, weil eine stationäre Gasphase vorlag, in der sowohl kleine als auch größere Spezies vorhanden waren. Nun konnte leicht ermittelt werden, wie sich die Massenspektren bei konstanter Temperatur 1330 °C und konstantem Präkursorfluss verhalten. Dazu sind in den nächsten vier Abbildungen (6.7–6.10) vier Spektren gezeigt, die sich nur in der verwendeten Laserleistung unterscheiden. Die Spannung wird am Netzteil des Lasers eingestellt, damit kann die Anzahl der emittierten Photonen beeinflusst werden. In der Abbildung 6.7 sind bis auf einen hohen Peak, der aus der Triggerung stammt, nur kleinere Peaks mit einer max. Intensität von ca. 200 Counts zwischen einer Masse von 150 u und 400 u zu erkennen. Wird jedoch die gleiche Gasphase mit einer um 0,5 kV höheren Spannung am Netzteil des Lasers ionisiert (Abbildung 6.8), werden schon wesentlich mehr Peaks mit höheren Intensitäten detektiert. Zusätzlich werden sogar kleinere Massen als 100 u detektiert. Wird nun die Spannung am Netzteil des Lasers um weitere 0,5 kV erhöht, ändert sich rechts vom Triggerpuls nicht viel, links vom Triggerpuls steigen die Intensitäten bei einigen Massen jedoch um das Zehnfache an, wie in Abbildung 6.9 gezeigt. Steigert man die Spannung um weitere 2 kV, wird ein Massenspektrum detektiert, das sowohl kleine Massen als auch höhere Massen im Spektrum aufweist. Nun wurde der Effekt der Linse untersucht, indem ein Spektrum mit und ein Spektrum ohne Linse aufgenommen wurde. Der Vergleich ist in den Abbildungen 6.11 zu 6.12 sehen. Die Spektren wurden aufgenommen, nachdem der HF-Generator zwei Stunden ausgeschaltet war. Wie zu sehen ist, werden mit der Linse im Strahlengang sowohl große als auch kleine Massen detektiert. Weiterhin werden die großen Massen mit einer höheren Intensität detektiert als ohne Linse. Obwohl einige der Signale bei kleinen Massen durch Fragmentierung verursacht werden, kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch kleinere Gasphasenspezies nur durch die erhöhte Photonendichte bei der Verwendung der Linse ionisiert werden können. Da diese Gasphasenspezies als Wachstumsspezies für das Partikelwachstum diskutiert werden, z. B. SiCH_2 und andere, und außerdem für die Partikel höhere Signalstärken erzielt werden konnten, wurde in allen folgenden Versuchen eine Linse benutzt. Die Massenspektren der Abbildungen 6.7–6.10 sind nur bis zu einer $\frac{m}{z}$ -Achse von etwa 550 aufgetragen, da keine höheren Massen detektiert wurden. In den Abbildungen 6.11 und 6.12 wurden höheren Massen detektiert, sodass die $\frac{m}{z}$ -Achse angepasst wurde.

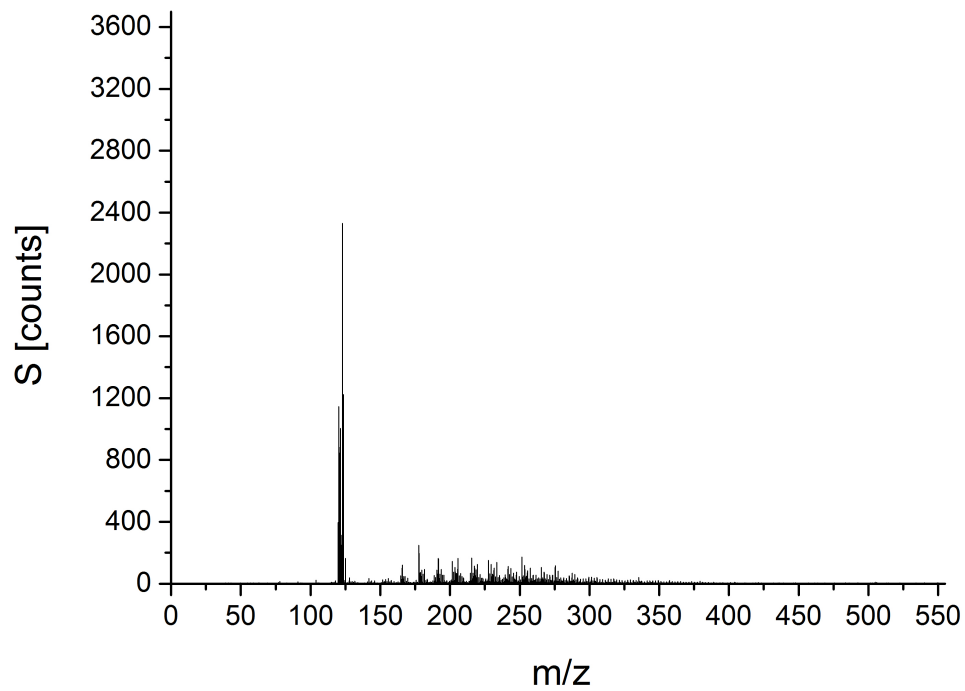


Abbildung 6.7: Massenspektrum einer stationären Gasphase, aufgenommen mit einer eingestellten Spannung von 19,1 kV am Netzteil des Lasers.

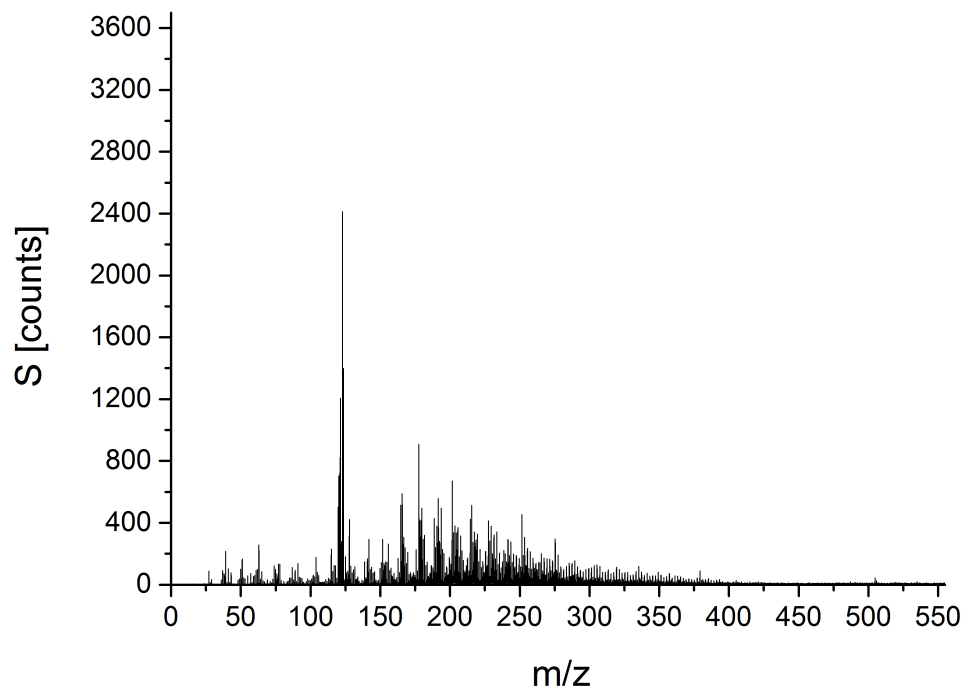


Abbildung 6.8: Massenspektrum einer stationären Gasphase, aufgenommen mit einer eingestellten Spannung von 19,6 kV am Netzteil des Lasers.

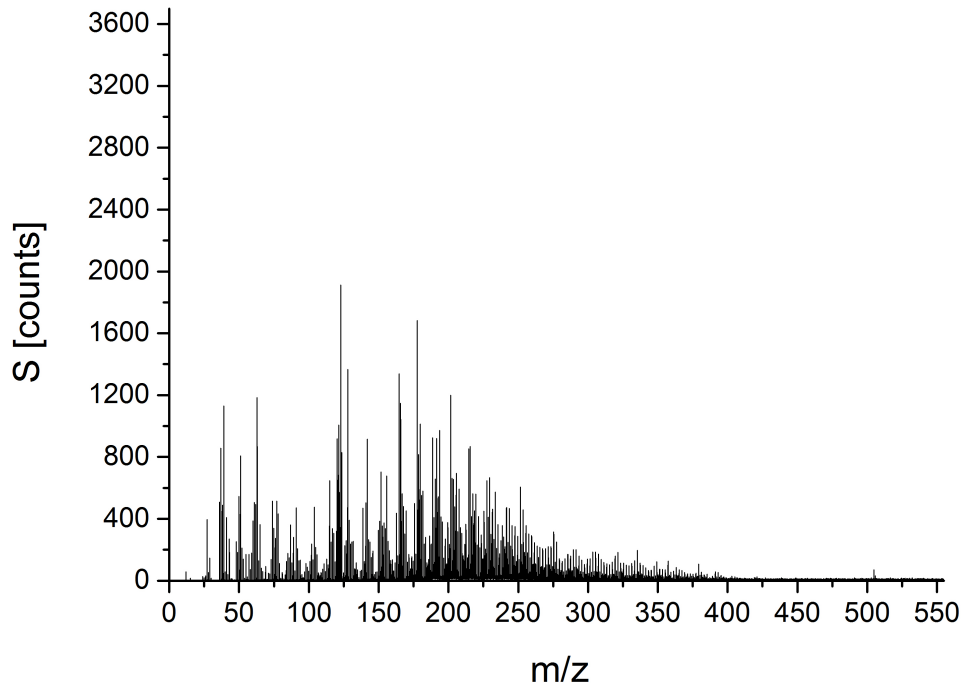


Abbildung 6.9: Massenspektrum einer stationären Gasphase, aufgenommen mit einer eingestellten Spannung von 20,1 kV am Netzteil des Lasers.

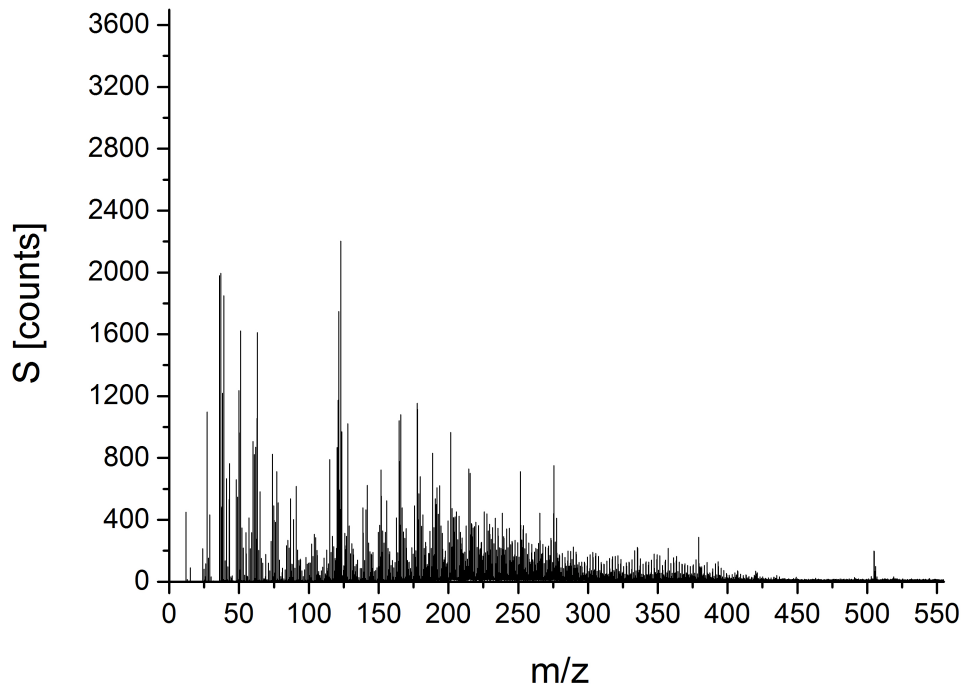


Abbildung 6.10: Massenspektrum einer stationären Gasphase, aufgenommen mit einer eingestellten Spannung von 22,1 kV am Netzteil des Lasers.

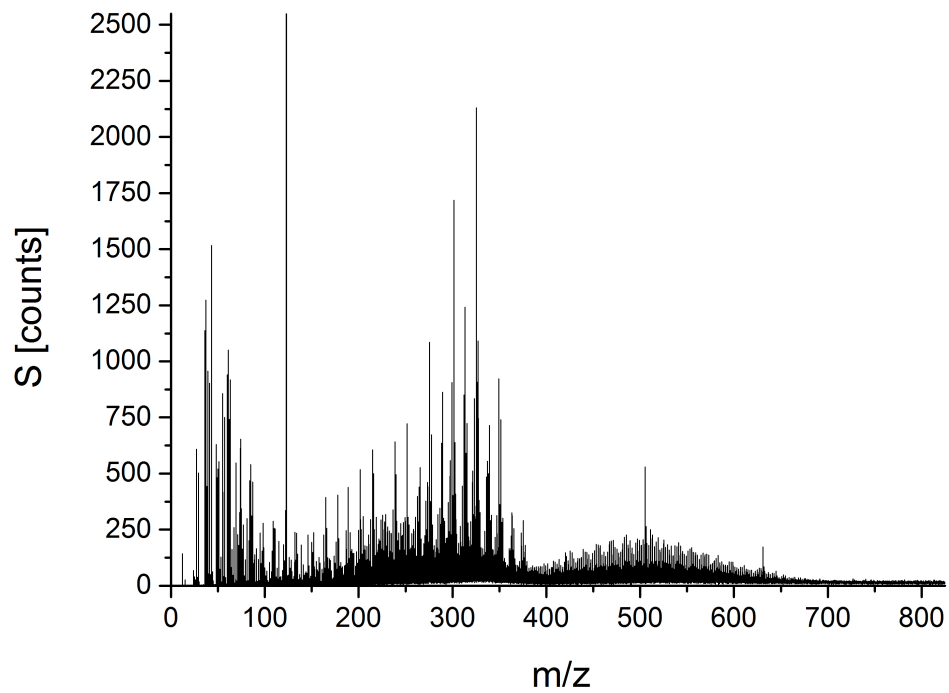


Abbildung 6.11: **Mit Linse:** Massenspektrum einer stabilen Gasphase, aufgenommen bei einer eingestellten Spannung von 22,1 kV am Netzteil des Lasers.

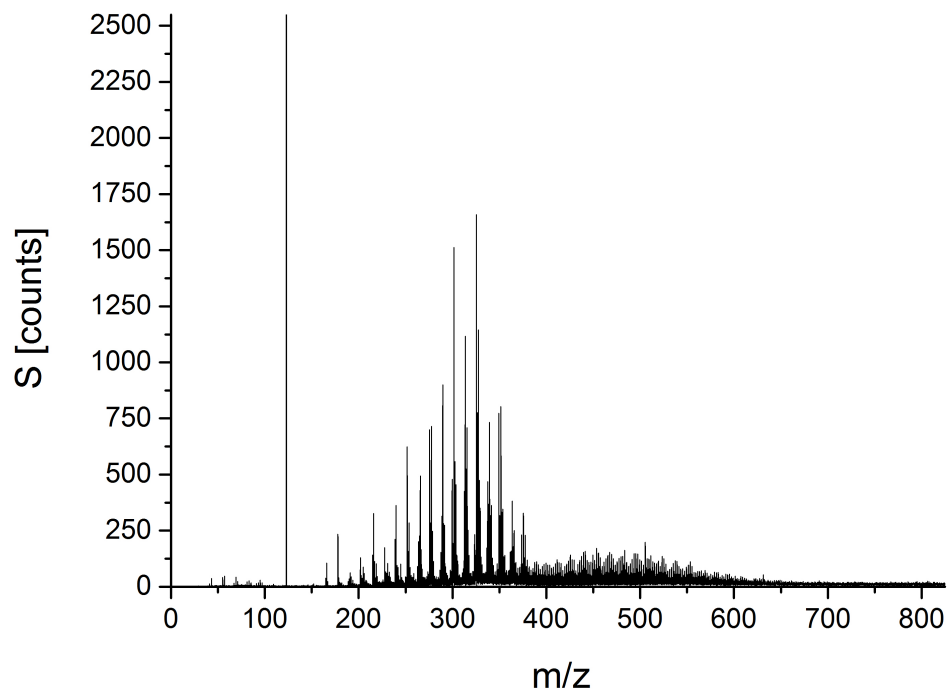


Abbildung 6.12: **Ohne Linse:** Massenspektrum einer stabilen Gasphase, aufgenommen mit einer eingestellten Spannung von 22,1 kV am Netzteil des Lasers.

6.2.3 Untersuchung der Gasphase als Funktion des Absolut-Druckes

Die Gasphase wird hier als Funktion des Druckes untersucht, dazu wurde der Reaktor mit einem Fluss von 2,3 slm He bei einem Druck von 10 mbar beaufschlagt. Während der Heizphase wurden Massenspektren aufgenommen. Eine Mittelung der Spektren erfolgte über fünf Minuten. Die Ionisation wurde mit den Parametern durchgeführt, die bei der Untersuchung der Massenspektren aus 5.2.2 erhalten wurden, d. h. mit 35 Hz; etwa 1 mJ nach der Blende und Verwendung der Linse. Während der Aufheizphase traten Peaks im Massenspektrum auf, was auf Verunreinigungen aus den Vorversuchen hindeutete, obwohl der Reaktor vor dem Versuch für ca. 6,5 Stunden, bei einer Temperatur von etwa 2000 °C ausgeheizt worden war. Die Zeitdauer des Ausheizens wurde weiter erhöht, daher wurde das Restgasspektrum in Abbildung 6.13 erst nach zwei Stunden zusätzlichen Ausheizens bei $T = 1310$ °C aufgenommen. Es weist Massen bis zu etwa 275 u in unterschiedlicher Intensität auf. Nach dem Einlassen der Präkursoren 300 sccm (5 % SiH_4 in 95 % He) und 5 sccm (100 % C_3H_8) kann festgestellt werden, dass die vorhandenen Peaks an Intensität dazu gewonnen haben und auch größere Massen oberhalb $m/z = 250$ detektiert wurden. Daher tauchen nach der Ionisation deren Fragmente sowie Fragmente mit höheren Massen im Spektrum auf. Da die Spektren ein Abbild der Cluster sind, die in diesem Prozess

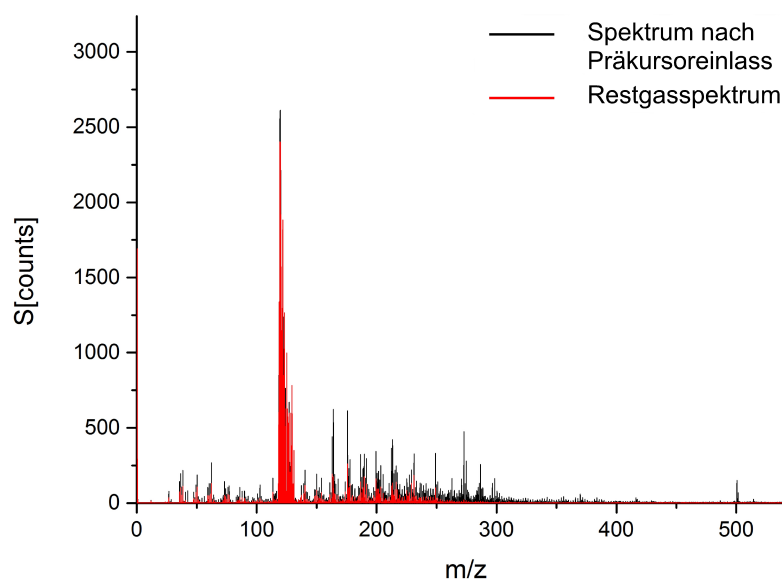


Abbildung 6.13: Zur besseren Quantifizierung ist das Restgasspektrum (rot) dem schwarzen Massenspektrum, das nach dem Präkursor einlass aufgenommen wurde, überlagert. Der Druck im Reaktor betrug bei beiden Spektren 10 mbar bei einer Temperatur von 1310 °C.

erzeugt werden, heißt das, dass größere bzw. mehr Cluster gebildet werden und diese nach der Ionisation in gleiche Fragmente und größere Fragmente zerfallen.

Anschließend wurde die Präkursorzufuhr gestoppt und das Silan-haltige Prozessgas (5 % SiH_4 in 95 % He) wieder durch 0,3 slm Helium ersetzt und der Druck auf 25 mbar erhöht. Nach zehn Minuten sank die Temperatur auf 1290 °C; nach weiteren 60 Minuten stellte sich eine konstante Temperatur von 1270 °C ein. Vor dem Einlassen der Präkursoren wurden Restgasspektren aufgenommen, stellvertretend ist eines davon in Abbildung 6.14 in Rot gezeigt. Nach über einer Stunde des Heizens und des letzten Präkursorreinlasses bei 10 mbar werden bis zu einem Massenbereich von 650 u Massen mit unterschiedlichen Intensitäten detektiert. Dieses deutet darauf hin, dass die Spezies, die nach dem zuvor durchgeführten Versuch nicht ausgepumpt werden konnten und daher nun detektiert werden. Bei einem Gesamtfluss der Präkursoren von 1,3 l (Fluss innerhalb des Graphitrohres) und einem Innenvolumen des Graphitrohres von ca. 8 l ergibt sich eine Verweilzeit von 6,2 min im Reaktor. Nach dem Restgasspektrum wurden wiederum die Präkursoren in den Reaktor eingelassen und Massenspektren aufgenommen. Das resultierende Spektrum ist in Abbildung 6.14 dem Restgasspektrum unterlagert. Der direkte Vergleich mit dem Restgasspektrum zeigt kaum Unterschiede. Bei genauerem Betrachten kann festgestellt werden,

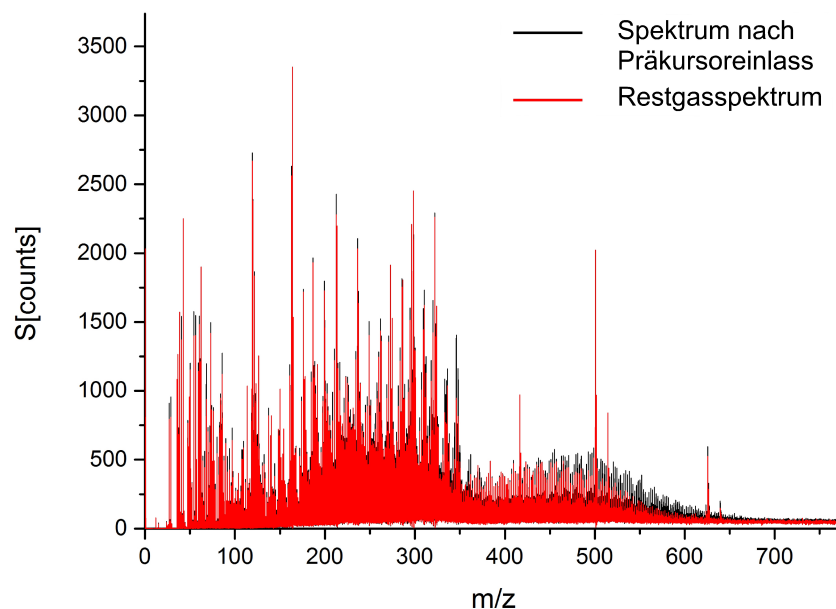


Abbildung 6.14: Zur besseren Quantifizierung ist das Restgasspektrum (rot) dem schwarzen Massenspektrum, das nach dem Präkursorreinlass aufgenommen wurde, überlagert. Der Druck im Reaktor betrug bei beiden Spektren 25 mbar bei einer Temperatur von 1270 °C.

dass nach der Präkursorzufuhr nahezu alle Massen an Intensität zugenommen haben. Ab der Masse von 450 u ist die Zunahme deutlich zu sehen, ab 500 u hat die Intensität sogar um das Doppelte zugenommen. Nach diesen Spektren wurde der Präkursorfluss gestoppt, der Silanfluss wieder durch Helium ersetzt und der Druck auf 50 mbar erhöht. Nach 60 Minuten des Heizens unter Heliumfluss pendelte sich die Temperatur im Reaktor auf 1240 °C ein. Bevor wieder die Prozessgase in den Reaktor eingeleitet wurden, wurden Restgasspektren aufgenommen. Stellvertretend ist eines in Abbildung 6.15 in Rot dargestellt. In dem Restgasspektrum werden bei 50 mbar Massen mit bis zu 700 u detektiert. Werden nun die Präkursoren in den Reaktor eingelassen, so gewinnen die vorhandenen Peaks an Intensität, wie zuvor bei 10 und 25 mbar beobachtet. Wie zuvor dargestellt, ist dieser Versuch im Anschluss des Versuches aus Kapitel 6.2.1 durchgeführt worden, in denen der Reaktor kontaminiert war. Da eine Versuchsvorbereitung bis zu acht Werktage dauert, ist daher dieser Versuch im Anschluss durchgeführt worden. Anzunehmen ist, dass in den Vorversuchen vermehrt PAK und SiC-Partikel gebildet wurden und diese sich an der Wand des Graphitrohrs/Suszeptors oder auf dem Graphittopf abgesetzt haben. Sie dampfen nun ab und werden als Restgasspektrum detektiert. Werden zu diesem Restgas die Präkursoren eingeleitet, können sie sich an den vorhandenen Spe-

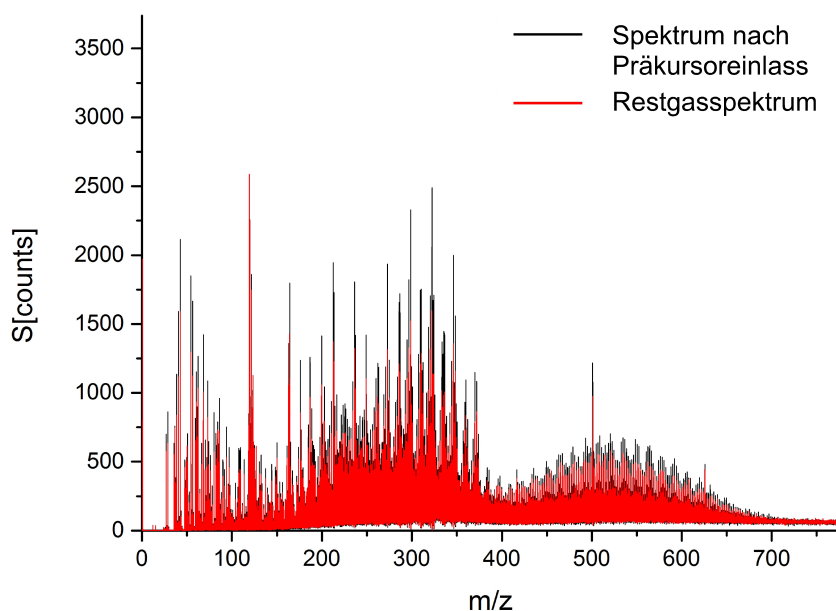


Abbildung 6.15: Zur besseren Quantifizierung ist das Restgasspektrum (rot) dem schwarzen Massenspektrum, das nach dem Präkursoreinlass aufgenommen wurde, überlagert. Der Druck im Reaktor betrug bei beiden Spektren 50 mbar bei einer Temperatur von 1240 °C.

zies anlagern und so als höhere Massen detektiert werden. Unterstützt wird diese Interpretation an Hand der Abbildung 6.13. Als das Restgasspektrum aufgenommen wurde, sind Massen bis etwa 250 u mit unterschiedlichen Intensitäten vorhanden. Bei Zugabe der Präkursoren steigen die Intensitäten der vorhandenen Massen an und höhere Massen werden detektiert. Die vorhanden Spezies könnten also als Saatkeime dienen, an denen sich die Präkursoren anlagern. Stoppt man den Präkursorfluss und erhöht den Reaktordruck unter Heliumfluss auf 25 mbar bei laufender Heizung, wird nach einer Stunde (Abbildung 6.14) ein Restgasspektrum erhalten, in dem unterschiedlich starke Signale in einem weiten Massenbereich bis zu 650 u detektiert werden können. Da der letzte Präkursorfluss vor 60 Minuten stattgefunden hat, können und müssen sich diese aus Spezies aus den im Reaktor befindlichen Gasen bilden. Dieselbe Argumentation gilt auch für den Fall von 50 mbar.

6.2.4 Untersuchung der Gasphase als Funktion der Temperatur

Nach den in 6.2.3 beschriebenen Versuchen wurde der Reaktor auseinandermontiert und umfassend manuell gereinigt. Außerdem wurde das Graphitrohr ausgetauscht, um Kontaminationen aus den vorhergehenden Versuchen zu vermeiden. Da die Partikelbildungsreaktionen temperaturabhängig sind, soll die Zusammensetzung der Partikel als Funktion der Temperatur untersucht werden. Wie aus Kapitel 5.2.1 bekannt, konnten die Präkursoren bei RT nicht ionisiert werden. Im nächsten Schritt wurden die Prozessgase in den kalten Reaktor eingeleitet und mit einer Temperaturrampe aufgeheizt (dazu wurde eine fest eingestellte Leistung am HF-Generator von $P = 30 \%$ von 50 KW eingestellt). Zum Versuchsstart wurden die Temperaturbestimmung mit Hilfe eines Pyrometers, das Einschalten des HF-Generators und die massenspektrometrische Aufzeichnung nahezu simultan gestartet. Aus dieser Messung könnte bestimmt werden, ab welcher Temperatur die Vorläufer umgesetzt werden, da dann neue Peaks in dem Massenspektrum auftauchen sollten. Die Spektren wurden über einen Zeitraum von fünf Minuten gemittelt. Das in Abbildung 6.16 gezeigte Spektrum ist das intensitätsstärkste Gesamtspektrum dieses Versuchs. Der HTCVD-Reaktor wurde mit einem Druck von 10 mbar beaufschlagt, dieser wurde jeweils mit einem Gasfluss von 0,3 slm Silan (5 % SiH_4 in 95 % He) und einem Propanfluss (100 % C_3H_8) von 5 sccm mit weiteren 2,0 slm He (jeweils 0,5 slm für die Fensterspülung und Schleiergas, 1 slm Graphitfilzspülung) erzeugt. Die Gasflüsse der Präkursoren (als Gemisch) waren so gewählt, dass das stöchiometrische Verhältnis der Si-Atome und C-Atome 1:1 betrug. Die Verweilzeit ergibt sich für den Gasfluss im Graphitrohr bzw. Suszeptor bei einem Innenvolumen von ca. 8 l zu 6,2 min (ohne Berücksichtigung der Graphitfilzspülung). Die Ionisation

wurde mit den Parametern durchgeführt, die bei der Untersuchung der Massenspektren aus Kapitel 6.1 erhalten wurden, d. h. einer Repetitionsrate von 35 Hz etwa 1 mJ nach der Blende und Verwendung einer Linse. Wie sich zeigte, konnten erst ab einer Temperatur von ca. 900 °C Änderungen in den Massenspektren beobachtet werden. Es ist davon auszugehen, dass entweder vorher keine Dissoziation der Präkursoren stattgefunden hat, sodass neue Spezies gebildet werden konnten, oder dass die Photonenenergie nicht ausreichend war, um die gebildeten Spezies zu ionisieren. Das in Abbildung 6.16 gezeigte Spektrum wurde bei einer mittleren Temperatur von 1270 °C aufgenommen. Spektren bei niedrigerer Temperatur weisen geringere Intensitäten auf (siehe Anhang). Allerdings treten dieselben Massenpeaks auch in diesen Spektren auf. Die Spektren bei höherer Temperatur (siehe Anhang) zeigen eine Intensitätsabnahme, da die Düse im Laufe der Zeit zugewachsen ist. Wie aus Abbildung 6.16 ersichtlich wird, hat der größte Peak ein $\frac{m}{z}$ -Verhältnis von maximal 120 u. Der besseren Übersichtlichkeit halber ist das Spektrum weiter unterteilt worden, um den Peaks eine molekulare Formel zuzuweisen. Wie auch im Falle des Toluols treten auch hier metastabile Ionenzerfälle (als MSIZ gekennzeichnet) auf, deren Mutterion nicht zugeordnet werden kann. Diese Ionenzerfälle werden ebenfalls

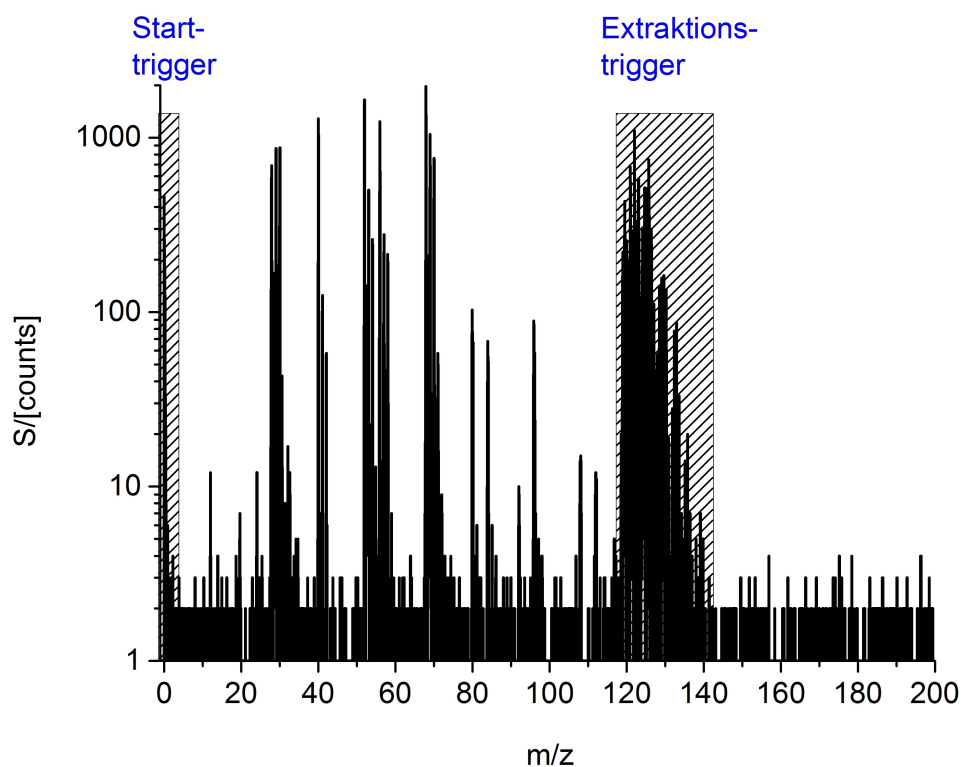


Abbildung 6.16: Intensitätsstärkstes Spektrum des Versuches, in dem die Prozessgase C_3H_8 und SiH_4 in den HTCVD-Reaktors beim Hochheizen eingeleitet wurden.

mit Hilfe der MCP detektiert wie in Kapitel 4.6 auf Seite 40 beschrieben. Die breiten Peaks der MSIZ in den Abbildungen 6.17-6.20 kommt daher zustande, dass diese die Beschleunigungsphase überleben jedoch in der Driftstrecke zerfallen und nicht mehr gebündelt sondern zeitlich verschmiert auf den Detektor auftreffen [56][116]. Hinzu kommt, dass Silizium nicht monoisotop ist, sondern drei Isotope aufweist, die mit den Häufigkeiten ^{28}Si 92,223 %; ^{29}Si 4,688 % und ^{30}Si 3,092 % vorkommen. Somit können einige Peaks durch zwei unterschiedliche Spezies, Moleküle und ein Isotop des Siliziums hervorgerufen werden, und es kommt zu einer Überlagerung der Peaks. Peaks die zwischen zwei Massen auftauchen, könnten auf zweifach ionisierte Moleküle hinweisen. Die in diesem Massenspektrum auftauchenden atomaren und molekularen Spezies wurden auch von anderen Gruppen wie z. B. Drowart et al. [69] und Sadowski et al. [121] in Massenspektren nachgewiesen. In diesen Arbeiten werden entweder SiC-Pulver verschiedener Korngröße oder aber SiC-Stücke sublimiert, um die Massenspektren zu bestimmen. Als Hauptspezies wurden Si, SiC_2 und Si_2C beobachtet, andere Spezies erzeugten kleine Signale. In dieser Arbeit wird das SiC hingegen im Gasphasen-Prozess synthetisiert. Dabei entstehen vermutlich unterschiedlich große SiC-Cluster mit schlecht definierter Zusammensetzung und Größe, sodass die Ergebnisse von Drowart und Sadowski nur begrenzt übertragbar sind.

Da die Ausgangssubstanzen bzw. die Präkursoren Si-, C- und H-haltig sind, bestehen auch die detektierten Spezies aus diesen Atomen. Beim Einleiten der Präkursoren in den Reaktor finden durch die Wärmeeinkopplung Reaktionen statt. Dadurch bilden sich Wachstumsspezies (sogenannte Monomere), die durch Zusammenstöße mit anderen Monomeren Bindungen eingehen können. Im weiteren Verlauf kommt es zur Cluster-Bildung. Das Wachstum der Primärpartikel wird durch das Temperaturprofil zwischen Präkursorreinlass und Düse beeinflusst. Die Abbildungen 6.17–6.20 zeigen Teilspektren der Abbildung 6.16, in denen den Peaks molekulare Spezies zugeordnet werden. Aus den Spektren lässt sich damit eine Aussage über die Zusammensetzung der Cluster machen, die im Reaktor entstanden sind. Die Signale lassen sich in fünf Gruppen einteilen, die die Zusammensetzung Si_xH_y , $\text{Si}_x\text{C}_x\text{H}_y$, $\text{Si}_x\text{C}_{2x}\text{H}_y$ und $\text{Si}_{2x}\text{C}_x\text{H}_y$ haben oder reine Si_x -Spezies sind. Aufgrund der hohen Photonendichte, die für die Ionisation notwendig war, kommt es zur Fragmentierung während des Ionisationsprozesses. Es ist allerdings davon auszugehen, dass Bindungen innerhalb der Fragmente auch in den ursprünglichen Mutterclustern bereits vorhanden waren. Da Si, Si_2 , Si_3 und Si_4 detektiert wurden, kann also angenommen werden, dass es

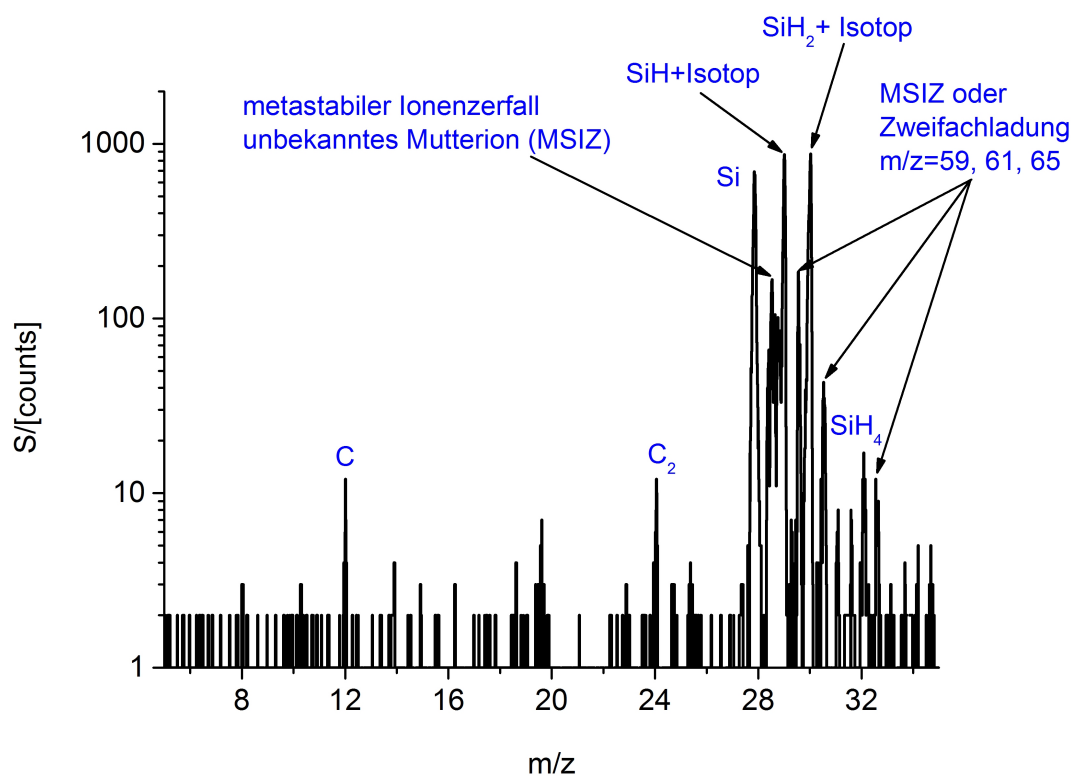


Abbildung 6.17: Teilspektrum der Abbildung 6.16 im Bereich von 2–35 u. Es sind metastabile Ionenzerfälle zu beobachten, z. B. bei $m/z = 28$.

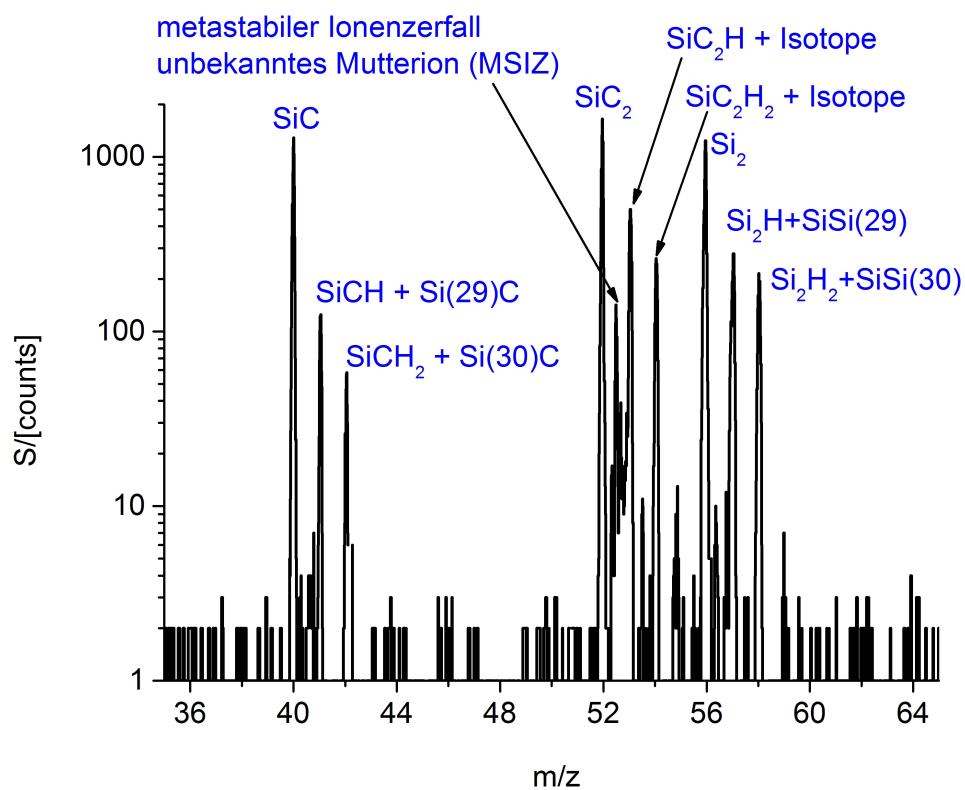


Abbildung 6.18: Teilspektrum der Abbildung 6.16 im Bereich von 35–65 u.

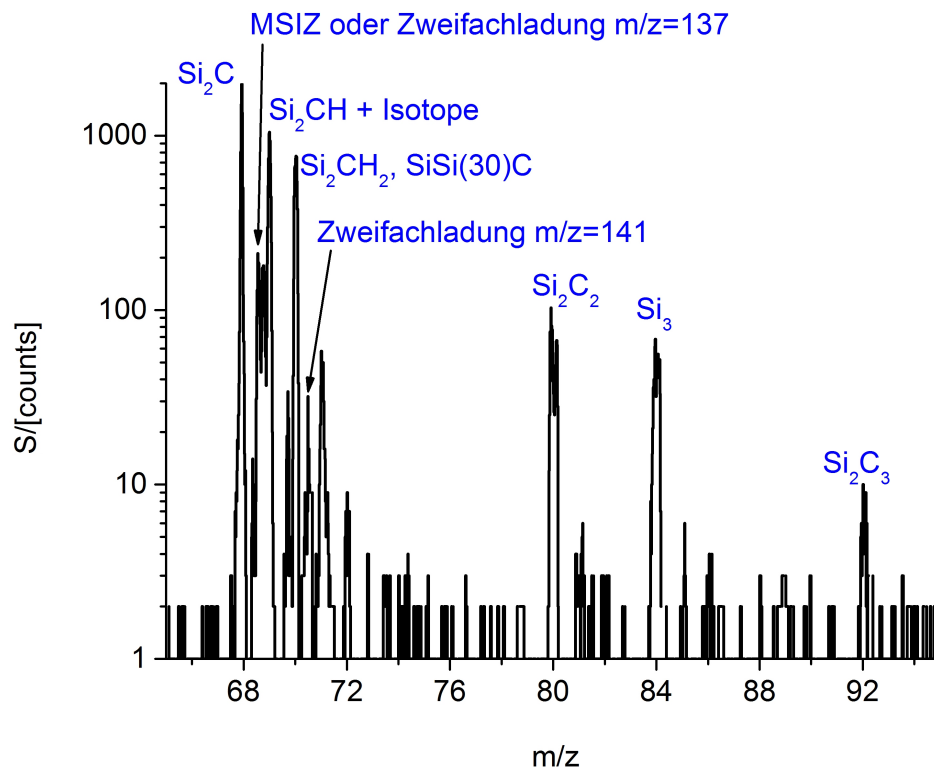


Abbildung 6.19: Teilspektrum der Abbildung 6.16 im Bereich von 65–95 u.

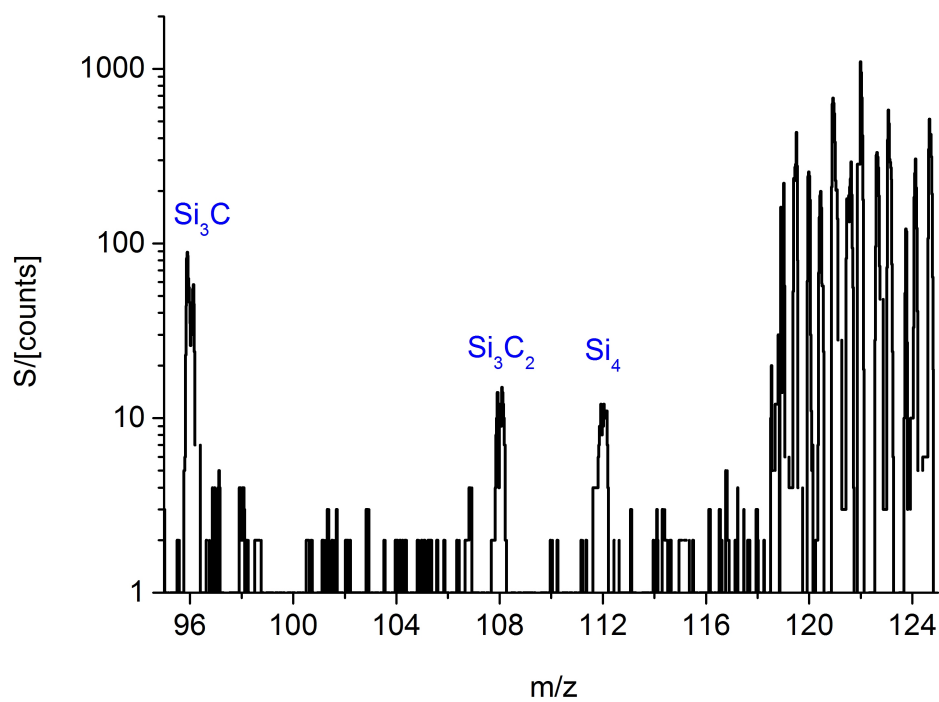


Abbildung 6.20: Teilspektrum der Abbildung 6.16 im Bereich von 95–125 u.

auch Cluster aus reinem Silizium gibt. Andere Gruppen haben festgestellt, dass für Cluster aus Silizium, die aus mindestens 22 Si-Atomen bestehen, eine Photonenenergie von 6,2 eV ausreicht, um diese zu fragmentieren [118][119], 6,2 eV entsprechen hier der gleichzeitigen Absorption von zwei Photonen. Aus dem Auftreten von $\text{Si}_x\text{C}_{2x}\text{H}_y$ - und $\text{Si}_{2x}\text{C}_x\text{H}_y$ -Fragmenten neben den $\text{Si}_x\text{C}_x\text{H}_y$ -Fragmenten kann geschlossen werden, dass es Bereiche mit einem über- bzw. understöchiometrischen Si-/C-Verhältnis in den Clustern gibt. Außerdem ist ein Anteil des Wasserstoffs in den Clustern gebunden. Eventuell treten H-reiche Bereiche an Oberflächen der Cluster auf und werden besonders leicht abgespalten, wenn es zur Fragmentierung der Cluster kommt. Betrachtet man die Signalverläufe einzelner Massenpeaks als Funktion der Temperatur (siehe Abbildung 6.21–6.23), wird deutlich, dass es nach einer anfänglichen Intensitätszunahme zu einem Signalabfall bei höherer Temperatur kommt. Der Effekt wird dadurch erklärt, dass die Düse zuwächst. Er spiegelt damit nicht das Reaktionsverhalten im Reaktor wieder. Die These wird gestützt durch die Beobachtung, dass sich im Reaktor nach dem Prozess eine große Menge SiC-haltiges Pulver befindet. Da schwer einzuschätzen ist, ab welcher Temperatur das Zuwachsen der Düse die Erscheinung der Spektren verfälscht, erscheint ein Vergleich der Messungen mit chemischen Simulationen der Gasphasen-Reaktionen unzulässig.

In den folgenden drei Abbildungen 6.21–6.23 sind die Signale einiger Spezies, aus denen die Cluster zusammengesetzt sind, als Funktion der Temperatur aufgetragen. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der Signale der Fragmente zu. Bei Erhöhung der Temperatur sind diese Spezies vermutlich vermehrt an der Clusterzusammensetzung beteiligt bzw. die Konzentration der Cluster steigt. Wie bereits diskutiert, sinkt die Intensität bei höherer Temperatur infolge des Zuwachsens der Düse wieder ab. Bei der Interpretation der Profile ist zu beachten, dass für einige Fragmente die absolute Zählrate sehr klein ist, z. B. hat Si_4 nur 24 Counts am Maximum und somit wird die Profillage stärker von Rauschen beeinflusst. Insgesamt haben die Temperaturprofile für alle Spezies in etwa denselben Verlauf, lediglich das Maximum variiert zwischen 1200 °C und 1300 °C. Es fällt auf, dass für einige Spezies die Intensität bereits wieder abfällt, während sie für andere Spezies steigt. Vermutlich deutet dies auf eine Abnahme der entsprechenden Fragmente hin und berechtigt zu der Annahme, dass sich die Zusammensetzung der Cluster mit der Temperatur ändert. Da alle SiC-haltigen Fragmente das Maximum bei der gleichen Temperatur haben, verändern sich die Si-C-Spezies im Vergleich zu den Si-Si-Spezies in der Clusteranzahldichte vermutlich deutlich weniger als Funktion der Temperatur. Es werden aber mehr SiH-haltige Fragmente beobachtet, wenn die Temperatur steigt und das Verhältnis von SiH und SiH_2 zu Si verändert sich. Es kann daher angenommen werden, dass der Wasserstoffanteil in den Clustern mit steigender Temperatur zunimmt. Weiterhin treten mehr Si-Si Spezies in den Fragmenten auf, was auf dem

vermehrten Auftreten von Si_2 zurückgeführt werden kann. Da die Spektren über fünf Minuten mit 35 Hz aufgenommen worden sind, wurden über 10.500 Einzelmessungen aufaddiert. Die maximale Intensität des Si_2C beträgt 1979. Es wurde also nur in jedem sechsten Spektrum ein Si_2C -Ion detektiert. Die geringe Zählrate begrenzt die Aussagekraft der Spektren. Sie kann durch eine längere Mittelungszeit ausgeglichen werden. Eine zeitliche Auflösung des Aufheizprozesses ist dann allerdings nicht mehr möglich.

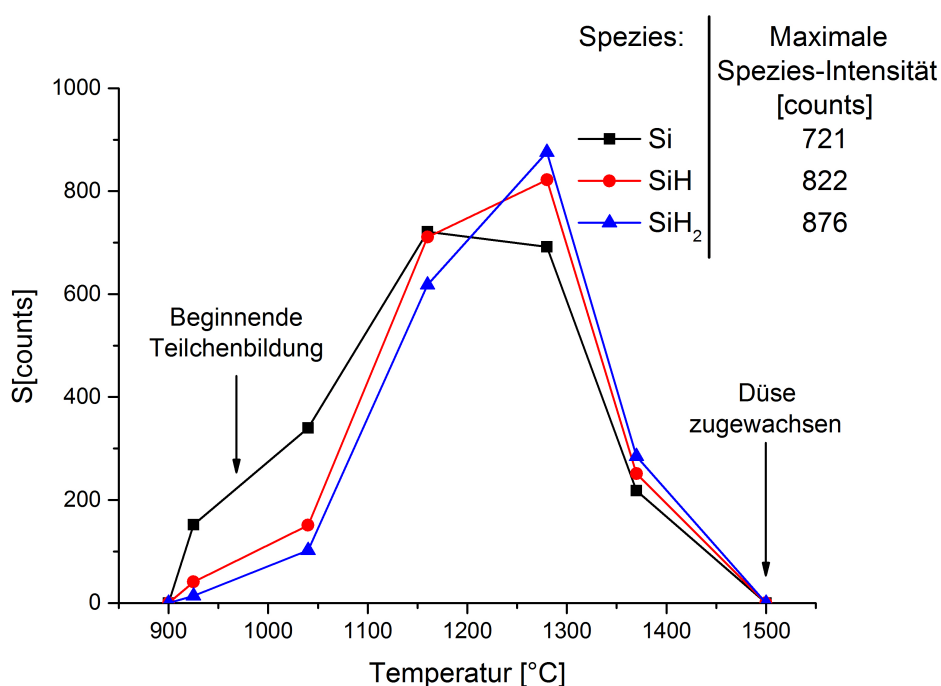


Abbildung 6.21: Gezeigt sind die Intensitäten der Signalverläufe der Si-, SiH- und SiH₂-haltigen Spezies für unterschiedliche Temperaturen. Mit steigender Temperatur nehmen die Intensitäten zu, ab einer Temperatur von ca. 1300 °C fallen die Intensitäten ab, da die Düse zuwächst.

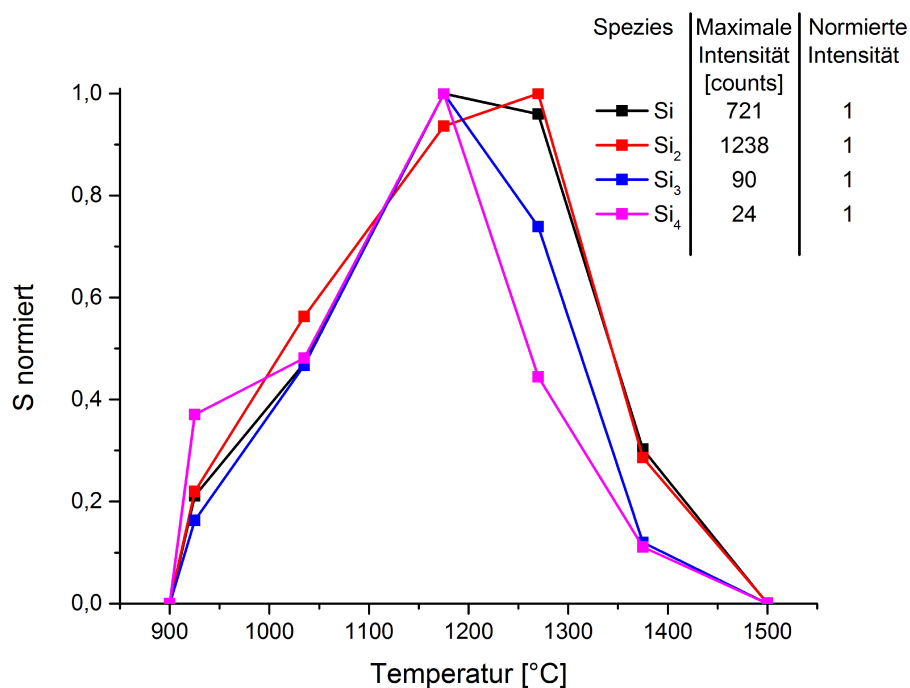


Abbildung 6.22: Gezeigt sind die Intensitäten der normierten Signalverläufe der reinen Si-haltigen Spezies für unterschiedliche Temperaturen. Im Unterschied zu den anderen Spezies hat Si₂ ein Maximum bei einer höheren Temperatur.

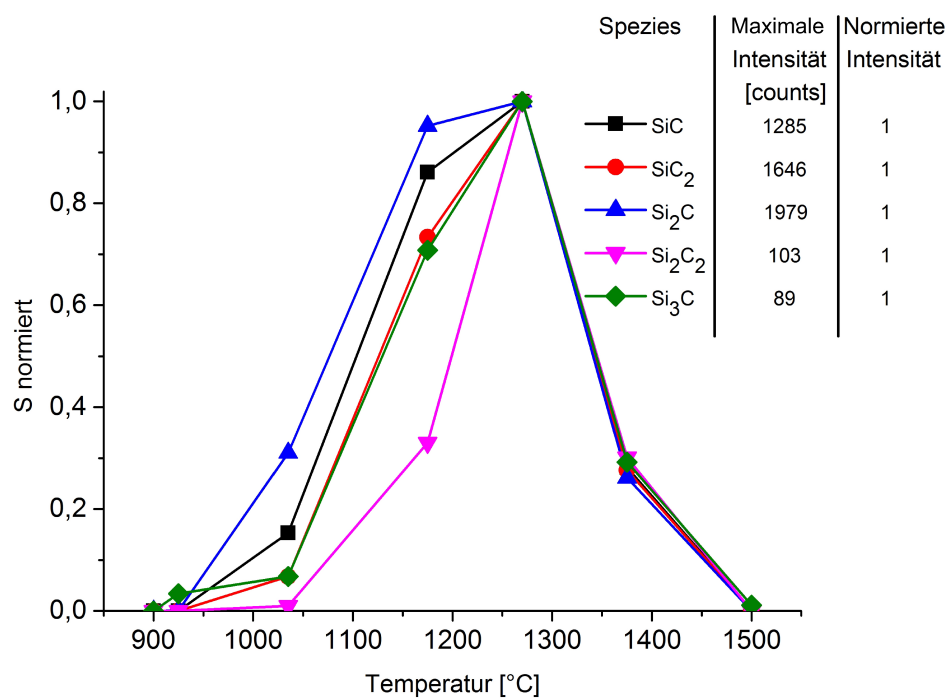


Abbildung 6.23: Intensitäten der normierten Signalverläufe für die Si-C-haltigen Spezies für unterschiedliche Temperaturen. Hier haben alle Spezies bei derselben Temperatur ihr Maximum.

6.2.5 Untersuchung der Gasphase bei konstanter Temperatur

Die Untersuchung der Gasphase bei konstanter Temperatur erfolgte mit den gleichen Präkursorflüssen und dem gleichen Reaktordruck von 10 mbar wie der Versuch aus 6.2.4. Bis zum Erreichen der Temperaturkonstanz wurde in den HTCVD-Reaktor Helium eingeleitet. Vor und während des Heizprozesses wurden Massenspektren aufgenommen, in keinem der aufgenommenen Spektren sind Spezies detektiert worden. Das Heizen des Graphitrohres für ca. neun Stunden, bei einer Temperatur von ca. 2050 °C hat einen positiven Einfluss auf das Restgasspektrum, weil danach keine Spezies (Verunreinigungen) detektiert werden und zeigt, dass der Reaktor keine Rückstände der vorhergehenden Versuche enthält. Der Reaktor wurde mit einer relativen Leistung von $P = 30 \%$ d. h. 15 kW geheizt, nach ca. 120 Minuten wurde eine konstante Temperatur von ca. 1540 °C erreicht. Bei dieser wurden dann die Präkursoren 0,3 slm Silan (5 % SiH_4 in 95 % He) und 5 sccm Propan (100 % C_3H_8) mit weiteren 2,0 slm He (jeweils 0,5 slm für die Fensterspülung und Schleiergas, 1 slm Graphitfilzspülung) in den Reaktor eingeleitet. Die Gasflüsse der Präkursoren (als Gemisch) waren so gewählt, dass das stöchiometrische Verhältnis der Si-Atome und C-Atome 1:1 betrug. Die Verweilzeit ergibt sich für den Gasfluss im Graphitrohr bzw. Suszeptor bei einem Innenvolumen von ca. 8 l zu 6,2 Minuten. Die Ionisation wurde mit den Parametern durchgeführt, die bei der Untersuchung der Massenspektren aus 6.1 erhalten wurden, d. h. mit 35 Hz und 1 mJ nach der Blende. Das erste Gesamtspektrum, das aus diesem Versuch erhalten wurde, ist in Abbildung 6.24 gezeigt. In den folgenden Abbildungen 6.25–6.28 ist dieses in vier Teilspektren unterteilt worden, um den Peaks Summenformeln zuzuweisen. Wie auch in den anderen Fällen, sind die Triggerpeaks des Extraktions- und des Repellerpulses in den Spektren enthalten. Im direkten Vergleich des Spektrums mit dem intensitätsstärksten Spektrum des in Abschnitt 6.2.4 beschriebenen Versuchs, bei dem eine Temperaturrampe eingestellt wurde, fällt zunächst auf, dass bis auf den Massenbereich 28–30 u keine weiteren MSIZ vorkommen. Die Beobachtung deutet auf leichte Unterschiede in der Photonendichte zwischen beiden Experimenten hin. Da die Apparatur für Reinigungszwecke jedes Mal komplett demontiert werden muss, kann selbst bei sorgfältigster Arbeitsweise nicht vermieden werden, dass das Laserlicht leicht versetzt durch das Ionisationsvolumen geführt wird. Weiterhin wird vermutlich ein leicht anderer Teil des Laserprofils ausgewählt. Da das Laserprofil die für Excimerlaser typischen Inhomogenitäten aufweist, kommt es unvermeidlich zu leicht unterschiedlicher Photonendichte bei nominell identischen Lasereinstellungen (Einstellung der Spannung am Lasernetzteil) an verschiedenen Versuchstagen.

Desweiteren haben die Spezies Si, SiC, SiC_2 , Si_2 und Si_2C im direkten Vergleich nahezu dieselbe Intensität. Es kann dieselbe Argumentation zur Beschreibung der

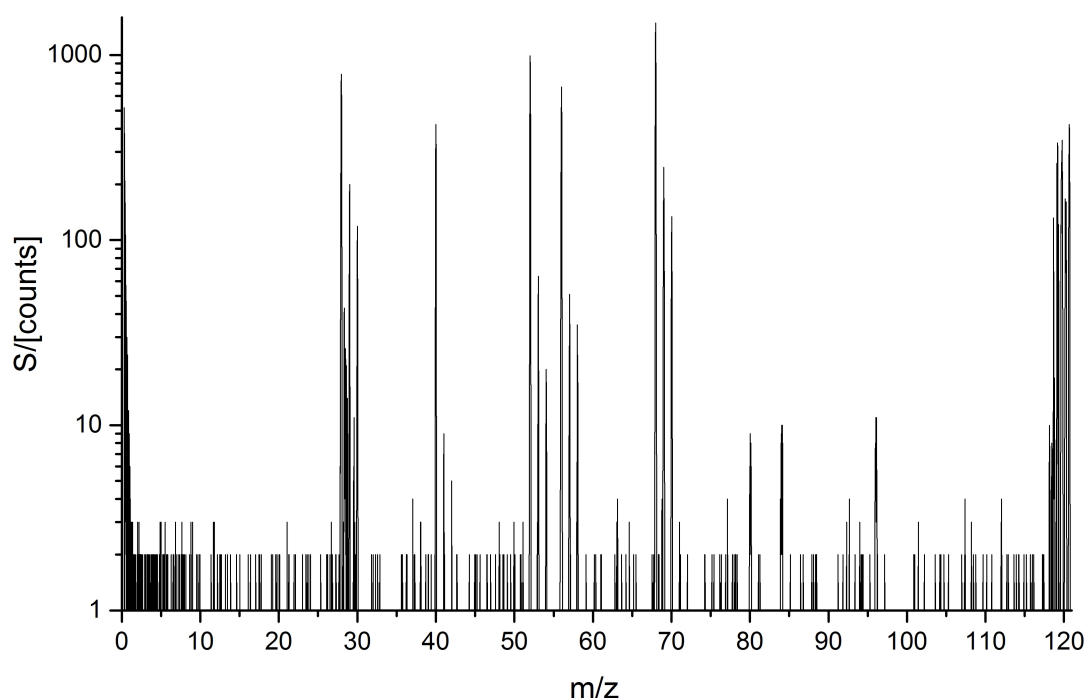


Abbildung 6.24: Das dargestellte Spektrum zeigt das Gesamtspektrum, in dem Intensitäten des Versuchs bei konstanter Temperatur von 1540°C erhalten wurden. Bei Erreichen der Temperatur sind die Präkursoren in den Reaktor eingeleitet worden. Die Klassifizierung der Peak geschieht in den Abbildungen 6.25–6.28.

Spektren wie in 6.2.4 herangezogen werden, jedoch besteht ein wesentlicher Unterschied in den Intensitäten der zuvor genannten Spezies. Am deutlichsten ist dieses erkennbar an den Spezies die ein oder zwei H-Atome gebunden haben, wie im Falle des SiH- oder SiH₂-Peak (Isotope eingeschlossen). Waren deren Intensitäten bei der Temperaturrampe höher als der Si-Peak, liegen ihre Intensitäten bei der Messung mit konstanter Temperatur unterhalb des Si-Peaks. In den anderen Fällen sind die Intensitäten von Spezies, die H oder H₂ angelagert haben, ebenfalls gesunken. Ein möglicher Grund ist die höhere Temperatur, bei der die Cluster wachsen. Sie könnte zur Folge haben, dass weniger Wasserstoff in den Clustern angelagert wird bzw. mehr Wasserstoff abgespalten wird. Zusätzlich besteht ein Unterschied bei den (SiC+1)-Peaks in den unterschiedlich geführten Experimenten. Im Falle der Temperaturrampe überlagern sich die Signale der Isotope des Si und C, aber ihre relative natürliche Häufigkeit ist zu gering um die Signalstärke zu erklären. Folglich geht der Peak auch aus dem Anlagern von H bzw. H₂ an das SiC hervor. Im Falle der konstanten Temperatur können die Nebenpeaks allein durch die relative Häufigkeit der vorkommenden Isotope erklärt werden. In den Clustern ist also vermutlich kein Wasserstoff am SiC gebunden. Weiterhin sind die Spezies Si₃C₂ und Si₄ in dem

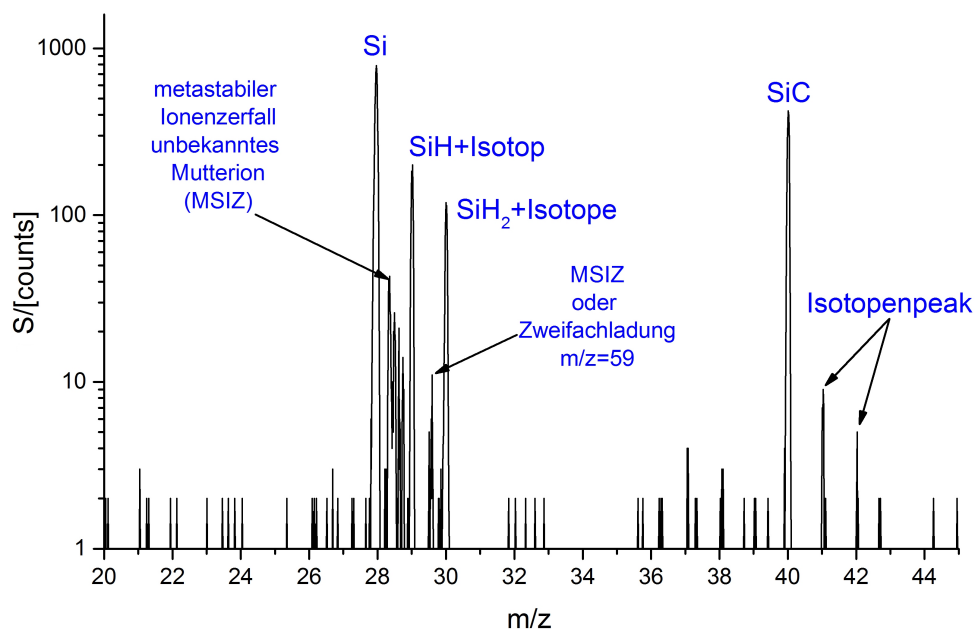


Abbildung 6.25: Teilspektrum der Abbildung 6.24 im Bereich von 20–45 u. Zwischen dem Si und SiH befindet sich ein MSIZ, ebenso könnte es sich um ein zweifach ionisiertes Teilchen handeln.

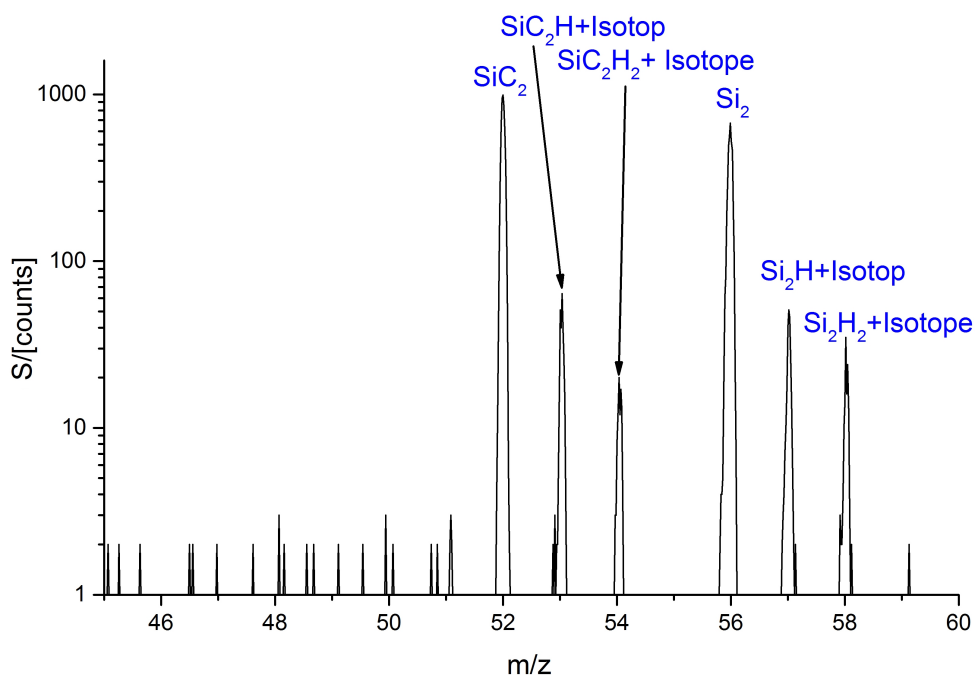


Abbildung 6.26: Teilspektrum der Abbildung 6.24 im Bereich von 45–60 u. Im Gegensatz zum Versuch mit der Temperaturrampe werden beim diesem Versuch keine MSIZ zwischen den Massen 52–56 u detektiert.

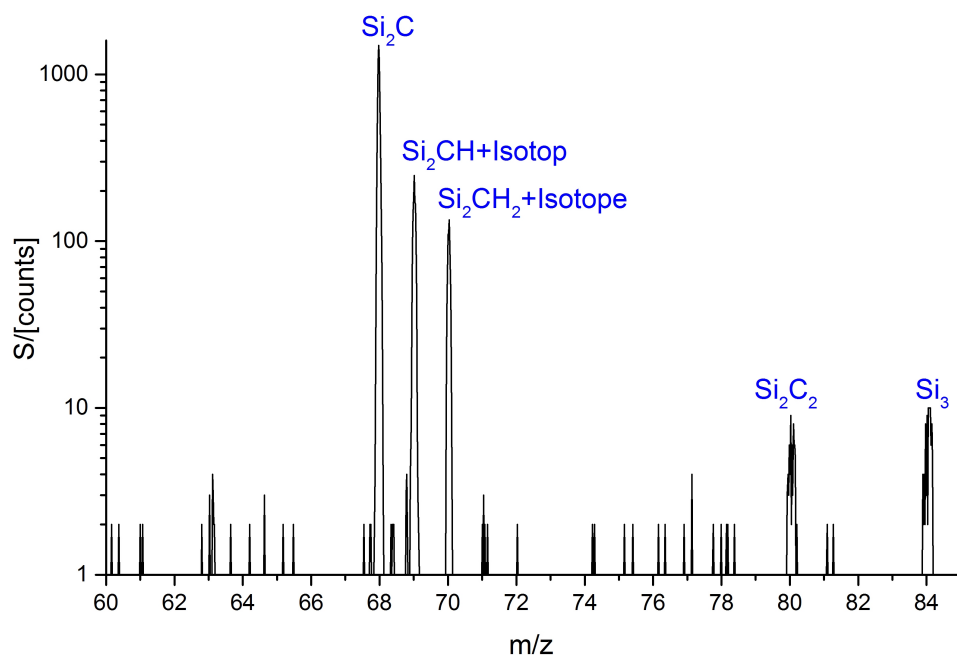


Abbildung 6.27: Teilspektrum der Abbildung 6.24 im Bereich von 60–85 u.

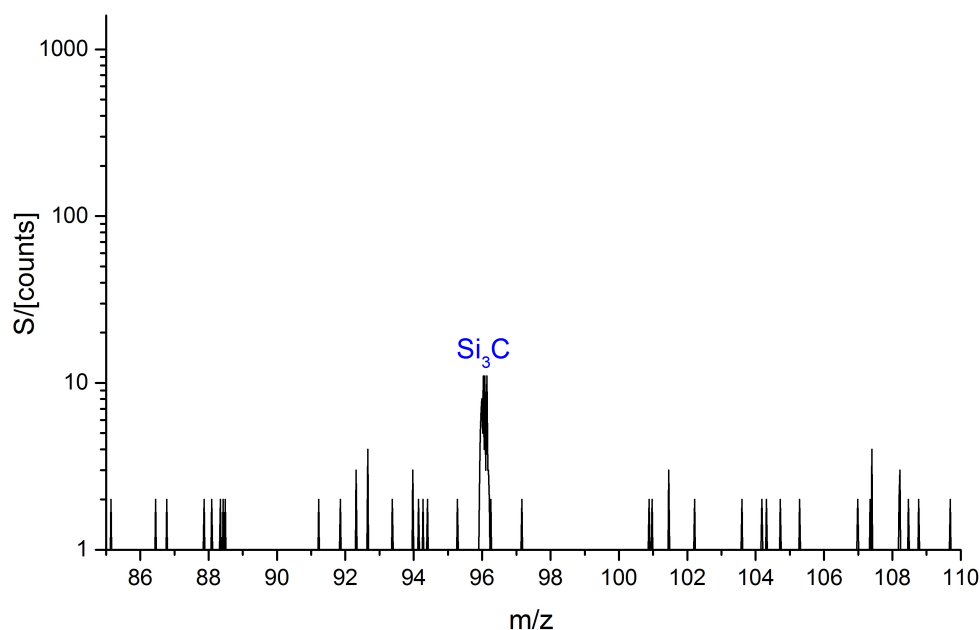


Abbildung 6.28: Teilspektrum der Abbildung 6.24 im Bereich von 85–110 u.

Versuch der Temperaturkonstanz nicht vorhanden. Es ist jedoch möglich, dass lediglich ihre Konzentration unterhalb des Detektionslimits liegt. Um den Einfluss des Zuwachsens der Düse zu veranschaulichen, sind die zeitlich aufeinander folgenden Spektren zusammen mit dem ersten Gesamtspektrum in Abbildung 6.29 dargestellt.

Allen Spektren wurden über 5 min. gemittelt. Zum besseren Vergleich zwischen den einzelnen Spektren wurden sie mit horizontalen Linien unterlegt und die Hauptspezies gekennzeichnet. Zwischen dem oberen und dem mittleren Spektrum ist kaum ein Unterschied festzustellen, wobei im unteren Spektrum die Intensitäten aller Peaks abnehmen. Diese Beobachtung ist wie im Falle der Temperaturrampe auf das Zuwachsen der Düse zurückzuführen, da in dem danach aufgenommenen Spektrum keine Peaks mehr detektiert wurden. Ein weiterer Hinweis war das Absinken des Drucks in der Ionisationskammer. Um die Düse zu öffnen, wurden die Präkursorflüsse gestoppt und wie beim Aufheizen durch das Heliumäquivalent ersetzt. Durch zweimaliges Erhöhen des Druckes im Reaktor auf 300 mbar und schnelles Absaugen durch die Prozesspumpe konnte die Düse geöffnet werden. Dann wurde der Druck auf 10 mbar geregelt und die Präkursorflüsse wieder in den Reaktor eingeleitet. Das erste Spektrum, das nach der Öffnung der Düse aufgenommen wurde, ist in Abbildung 6.30 oben gezeigt. Die Mittelungszeit dieses Spektrums betrug ebenfalls 5 min. Wie zu sehen ist, sind die Intensitäten gegenüber den vorherigen Spektren sehr klein. Daher wurde ein weiterer Versuch unternommen die Düse durch Druckstöße zu öffnen. Zusätzlich wurden die Mittelungszeiten für die Spektren auf 1 min. gekürzt und die unteren beiden Spektren in Abbildung 6.30 erhalten. Obwohl die Mittelungszeit kürzer war als im oberen Spektrum, sind in beiden Fällen die Intensitäten höher, was darauf hindeutet, dass die Düse beim ersten Versuch nicht komplett geöffnet werden konnte. Eine Multiplikation mit fünf würde Intensitäten ergeben, die immer noch geringer wären als das erste oder zweite Spektrum aus Abbildung 6.29, wo die Düse noch vollständig offen war. Die Düse konnte also nicht komplett geöffnet werden. Nach zwei Spektren fiel die Intensität wieder ab, sodass das im Anschluss gemessene Spektrum leer war. Ein weiterer Versuch, die Düse mittels Druckstößen zu öffnen, scheiterte. Vermutlich verbleiben nach dem Öffnen der Düse Partikel in der Düse, sodass sie sich schneller zusetzt. Ein Vergleich der Hauptspezies-Intensitäten ist in Abbildung 6.31 dargestellt. Es sind die in zeitlicher Reihenfolge erhaltenen Massenspektren normiert auf den intensitätsstärksten Peak des Si_2C aufgetragen. In allen Spektren hat Si_2C die größte Intensität, bis auf den Fall des vierten Massenspektrums, wo die Intensität geringer als der Si_2 -Peak ist. Aufgrund der geringen Zählraten (Si_2 :22, Si_2C :13) kann es sich bei den Intensitätsveränderungen jedoch um Schwankungen handeln. Die ersten beiden Massenspektren sind aussagekräftig, da sie sich in den Intensitäten nahezu gleich verhalten. Die Zusammensetzung der Gasphase bzw. der Cluster ändert sich also nicht mit der Zeit.

Der Unterschied zu diesem Versuch ist die höhere Temperatur. Die Clusterbildung sollte somit wesentlich früher einsetzen. Die gebildeten Cluster sollten dann aufgrund der höheren Temperatur (Temperaturgradient) jedoch wieder verdampft werden und so dem SiC-Kristallwachstum als Wachstums-Spezies zu Verfügung ste-

hen. Es ist davon auszugehen, dass im SiC-HTCVD-Prozess die gleichen Spezies gebildet werden und in dem Massenspektren detektiert werden könnten wie bei den hier vorgestellten Experimenten, obwohl die HTCVD-Prozesstemperaturen um 2300 °C nicht erreicht werden konnten.

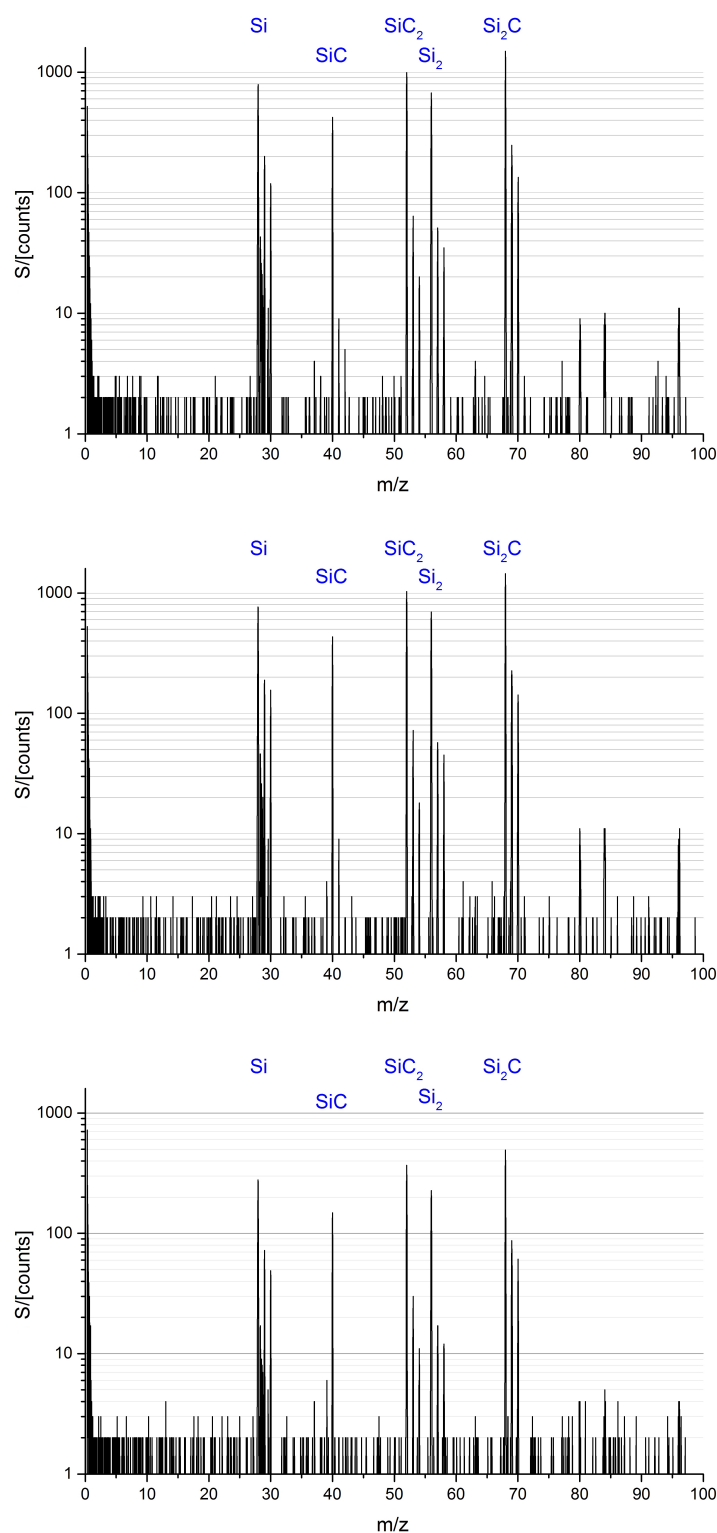


Abbildung 6.29: Massenspektren aus der Gasphase, bei konstanter Temperatur von 1540 °C in Zeitabständen von fünf Minuten (von oben nach unten) aufgenommen. Zwischen dem oberen und dem mittleren Spektrum bleiben die Intensitäten nahezu konstant. Im unteren dagegen ist die Intensität merklich kleiner geworden, da während der Aufnahme des Spektrums die Düse zuwuchs.

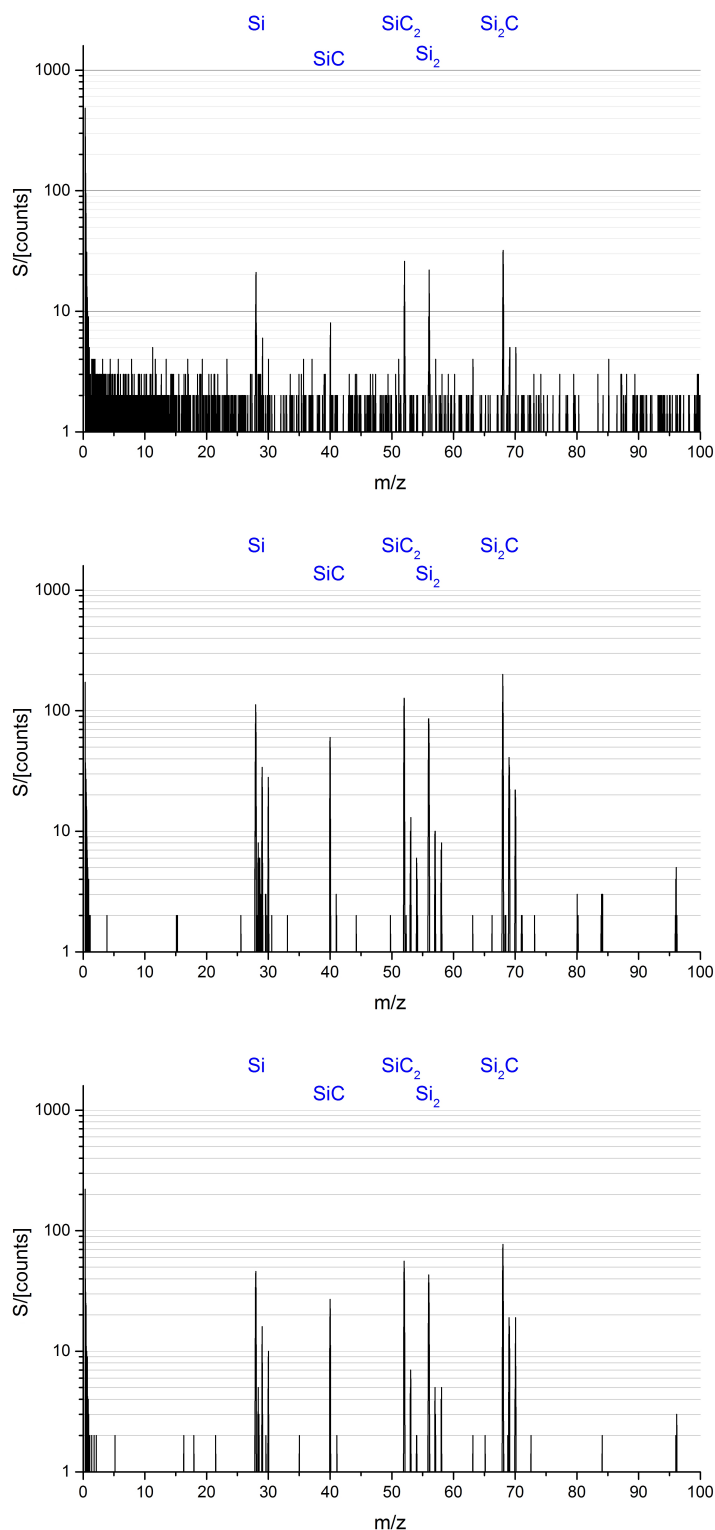


Abbildung 6.30: Massenspektren aus der Gasphase, bei konstanter Temperatur von 1540 °C. Das obere Spektrum wurde nach dem ersten Öffnen der Düse erhalten, wobei über fünf Minuten gemittelt wurde. Nach dem zweiten Öffnen der Düse wurden die beiden anderen Spektren mit einer Mittelungszeit von einer Minute erhalten.

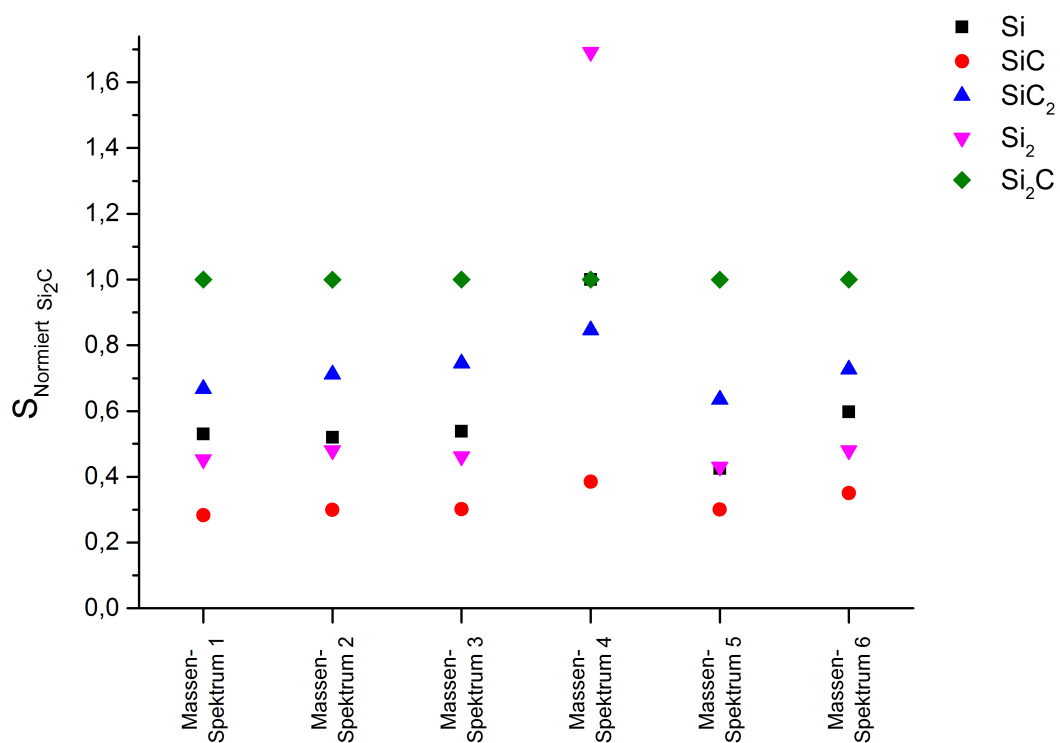


Abbildung 6.31: Grafischer Vergleich der Intensitäten der Si-, SiC-, SiC₂-, Si₂- und Si₂C-Spezies aus den Abbildungen 6.29 und 6.30. Aufgetragen sind die in zeitlicher Reihenfolge erhaltenen Massenspektren gegenüber dem normierten intensitätsstärksten Peak des Si₂C.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Siliziumkarbid (SiC) ist ein Verbindungshalbleiter mit einem breiten Spektrum von Anwendungen im Bereich der Hochtemperatur-, Hochleistungs- sowie der Optoelektronik. Im Bereich der elektrischen Energietechnik bieten elektronische Hochleistungsbauelemente aus SiC ein außerordentliches Einsparpotenzial. Damit in diesen Anwendungsfeldern SiC erfolgreich eingesetzt werden kann, werden große defektfreie SiC-Einkristalle benötigt. Derzeit ist das wichtigste Verfahren zur Herstellung von SiC-Einkristallen das modifizierte Lely-Verfahren [105]. Dieses beruht auf der Sublimation von hochreinem SiC-Pulver bei Temperaturen von 2300 °C. Das sublimierte SiC scheidet sich auf einem kälteren Saatkristall in demselben Reaktor ab. Da in das Reaktionsvolumen nur eine bestimmte Menge an hochreinem SiC-Pulver eingebracht werden kann, sind die Wachstumsrate, der Kristalldurchmesser und die Wachstumszeit begrenzt. Im Vergleich dazu werden in dem Hochtemperatur-CVD (HTCVD) Verfahren von Kordina et al. [4] dem Reaktor kontinuierlich gasförmige Präkursoren zugeführt. Die Präkusoren reagieren zu Partikeln und werden aufgrund eines Temperaturgradienten im Reaktor in-situ sublimiert. Dabei entstehen die Wachstumsspezies für das SiC-Einkristallwachstum. Der Vorteil des HTCVD-Prozesses im Vergleich zu herkömmlichen CVD-Prozessen ist die höhere Temperatur, durch die eine Verringerung der Wachstumsrate durch homogene Gasphasenkeimbildung umgangen wird. Die größte Herausforderung bei der Herstellung von großen Einkristallen aus SiC mit Hilfe des HTCVD-Verfahrens ist die Bildung von Micropipe-Defekten. Sie gehen aus nicht sublimierten Partikeln hervor, die in den Einkristall eingebaut werden. Eine Vermeidung entsprechender Defekte setzt deshalb eine vollständige Sublimation aller Partikel voraus. Bis zu dieser Arbeit war völlig unklar, welche Spezies für das Wachstum des Einkristalls verantwortlich sind und welche zur Entstehung der Defekte beitragen. Diese Kenntnisse sind notwendig um den Prozess zu steuern, z. B. für die Wahl eines geeigneten Temperaturgradienten.

Mit Hilfe einer in-situ-Online-Prozessanalyse am Wachstumsort kann die Fragestellung beantwortet werden. Zielsetzung dieser Arbeit, war es, ein geeignetes Analyse-System aufzubauen, an einen industriellen HTCVD-Reaktor zu koppeln und das Gesamtsystem in Betrieb zu nehmen. Als Analysetechnik wurde ein Time of Flight-Massenspektrometer ausgewählt, weil diese Technik es erlaubt, alle am Pro-

zess beteiligten Spezies ohne Vorkenntnisse über die Gaszusammensetzung simultan nachzuweisen. Die extremen Prozessbedingungen stellten eine außerordentlich große Herausforderung für die Umsetzung der Gesamtapparatur dar, weil große Druck- und Temperaturgradienten zwischen Reaktor und Massenspektrometer überwunden werden mussten. Trotzdem konnte der Aufbau zur in-situ Massenspektrometrie des SiC-HTCVD-Prozesses in dieser Arbeit nach intensiven Konstruktions- und Verbesserungsarbeiten erfolgreich in Betrieb genommen werden. Mit Hilfe dieses weltweit einzigartigen Aufbaus sind zudem erste Daten erhoben worden.

Der Gesamtaufbau besteht im Wesentlichen aus drei Hauptkomponenten, dem SiC-HTCVD-Reaktor, dem Flugzeitmassenspektrometer sowie einem Verbindungsflansch. Dem Verbindungsflansch kommt die Aufgabe zu, den Hochtemperaturreaktor mit Betriebstemperaturen von 2300 °C und Drücken von 1000 mbar an das bei Raumtemperatur und im Hochvakuum arbeitende Massenspektrometer zu koppeln. Durch eine adäquate Kühlung des Verbindungsflansches wird die thermische Leistung des Reaktors aufgenommen und so der Wärmefluss am Massenspektrometer reduziert. Der Verbindungsflansch stellt außerdem das erste Element einer aus drei Kammern bestehenden differenziell gepumpten Transferstrecke dar. Dadurch kann das SiC-Wachstum in einem weiten Parameterbereich von Temperatur und Druck untersucht werden. Zusätzlich kann über den Gaseinlass das Präkursor-Verhältnis von SiH_4 vs. C_3H_8 variiert werden, und der Einfluss auf das Einkristall-Wachstum untersucht werden.

Aus dem Reaktor wird eine Probe an dem Wachstumsort des SiC-Einkristalls entnommen, indem der Saatkristall durch einen Graphittopf ersetzt wird. Der Graphittopf hat eine kleine Öffnung, durch die eine Probenahme erfolgt. Aufgrund des reduzierten Druckes in der folgenden Kammer des differenziellen Pumpsystems findet eine Molekularstrahlexpansion statt. Der Molekularstrahl wird mit Hilfe eines Skimmer abgeschält, dabei wird ein freier Molekularstrahl erzeugt, der in das Ionisationsvolumen des TOFs gelangt. Hier erfolgt eine Ionisation der Gasprobe mit Hilfe eines Excimerlasers bei 248 nm. Die so erzeugten Ionen werden im TOF analysiert. Anhand der Flugzeitmassenspektren können einzelne Spezies identifiziert werden. Aus der Variation ihrer Signale als Funktion der eingestellten Parameter (Druck, Temperatur, Gaszusammensetzung) können Rückschlüsse auf den Wachstumprozess gezogen werden.

Erste „Proof of Principle“-Versuche konnten erfolgreich durchgeführt werden. Es zeigte sich jedoch, dass sich die Ursprungs-Präkursoren SiH_4 und C_3H_8 mit Hilfe des Lasers nicht ionisieren lassen. Es konnten aber SiC- , $\text{Si}_2\text{C-}$, SiC_2- und Si_2C_2- Spezies mit Hilfe des Massenspektrometers detektiert und identifiziert werden. Sie zählen laut Literatur [106],[103] zu den Hauptspezies die am modifizierten Lely-Verfahren

beteiligt sind, im Falle des HTCVD-Prozesses gilt dieses ebenso [4]. Allerdings kann aus den Experimenten nicht mit Sicherheit bestimmt werden, ob die detektierten Spezies aus einem Fragmentierungsprozess stammen oder Gasphasenspezies sind. Bei der Interpretation der Massenspektren wird davon ausgegangen, dass es sich um Fragmente handelt. Aus der Zusammensetzung der Fragmente sind jedoch Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Partikel möglich. Ein wichtiges Ergebnis ist, dass der für die Ionisation eingesetzte Excimerlaser für diese Experimente nicht gut geeignet ist. Aufgrund der Wellenlänge (248 nm) werden für die Ionisation für alle Spezies mehrere Photonen benötigt. Daher sind hohe Leistungsdichten erforderlich, die den Nachteil haben, große Spezies zu fragmentieren. Die Veränderung der Gasphase bei unterschiedlichen Prozessbedingungen konnte dennoch erstmalig beobachtet werden. Dazu wurden drei unterschiedliche Versuchsreihen durchgeführt. Diese Messungen wurden nicht unter den extremen HTCVD-Bedingungen durchgeführt, um zunächst Erfahrung mit dem Aufbau zu sammeln.

In der ersten Versuchsreihe wurden die Präkursoren bei konstanter Temperatur in den heißen Reaktor eingeleitet und die Partikelbildung beobachtet. In der zweiten Versuchsreihe wurden die Präkursoren in den kalten Reaktor eingeleitet und die Zersetzung während einer Temperaturrampe beobachtet. In der dritten Versuchsreihe wurde der Druck bei konstanter Gaszusammensetzung und Temperatur variiert und der Einfluss auf die Größe der detektierten Spezies beobachtet. Aus der ersten und zweiten Versuchsreihe ergibt sich, dass die bei höherer Temperatur detektierten Spezies weniger Wasserstoff enthalten. Weiterhin konnten bei allen Versuchsreihen die gleichen Spezies beobachtet werden. Mit steigendem Druck wurden größere Massen detektiert. In der zweiten Versuchsreihe konnten die Signalverläufe verschiedener Speziesgruppen mit den Zusammensetzungen Si_xH_y , $\text{Si}_x\text{C}_x\text{H}_y$, $\text{Si}_x\text{C}_{2x}\text{H}_y$, $\text{Si}_{2x}\text{C}_x\text{H}_y$ und Si_x als Funktion der Temperatur gemessen werden. Da nicht eindeutig klar ist, ob es sich um Fragmente oder Gasphasenspezies handelt, können aus den Profilen jedoch keine kinetischen Informationen gewonnen werden.

Eine Schwierigkeit bei den Messungen war, dass sich die Düse in fast allen Versuchen mit den Partikeln zusetzte. Dadurch war die Messzeit in der Regel auf maximal 15 Minuten begrenzt. Um die Düse zu öffnen und eine neue Messung zu starten war eine vollständige und zeitaufwendige Demontage des Aufbaus nötig. Dieser Umstand schränkt die möglichen Messungen stark ein, er spielte jedoch bei realen Prozessbedingungen vermutlich nur eine untergeordnete Rolle, weil aufgrund von Sublimation kaum Partikel die Düse erreichen sollten.

Die Ergebnisse der ersten Messungen belegen eindeutig, dass das Gesamtsystem vollständig funktionstüchtig und prinzipiell geeignet ist, den HTCVD-Prozess in-situ zu untersuchen. Die Messungen geben jedoch auch Hinweise auf weiteres

Verbesserungspotenzial und zeigen, welche Änderungen nötig sind um die realen HTCVD-Prozessbedingungen zu erreichen.

In dieser Arbeit konnte das SiC-Wachstum bereits bis zu Temperaturen von 1600 °C und einem Prozessdruck bis zu 100 mbar untersucht werden. Da der industrielle Prozess jedoch bei einem Druck zwischen 200 und 800 mbar stattfindet und Temperaturen von bis zu 2300 °C verwendet werden, ist es für die Zukunft wünschenswert, auch unter diesen Prozessbedingungen massenspektrometrische Messungen durchführen zu können, um die Gasphase während des Prozesses in-situ zu analysieren.

Damit das Wachstum bei höheren Temperaturen untersucht werden kann, sollten einige Komponenten gegen temperaturbeständigeres Material als Edelstahl ausgetauscht werden. Dies betrifft vor allem die Probennahme aus dem HTCVD-Reaktor. Da der Graphittopf bei Temperaturen von 2300 °C Wärme auf die dahinter liegenden Bauteile abstrahlt, wie z. B. den Skimmer, den Anpressring und den Skimmerhalter, sollten sie aus temperaturbeständigerem Material gefertigt werden. Wolfram ist solch ein Element und es sind kommerzielle Wolfram-Skimmer erhältlich (Beam Dynamics). Damit keine Wärmeleitung vom Skimmerhalter in das Massenspektrometer erfolgt, muss die Basis des Halters wassergekühlt sein.

Der innere und der äußere Graphittopf sind aus isostatisch gepresstem Graphit gefertigt und daher nicht gasdicht. Um die Dichtigkeit zu erhöhen, kann das Rohmaterial vorbehandelt werden, bevor die Graphittöpfe daraus gefertigt werden. Der isostatisch gepresste Graphit kann z. B. zusammen mit destilliertem Wasser und Zucker in einen Hochdrucktopf eingebracht und gekocht werden. Der gelöste Zucker kann in den Graphit eindringen. Durch Trocknung und Ausheizen karamellisiert der Zucker zu Kohlenstoff, der die Poren im Graphit schließt und so die Gasdichtigkeit verbessert. Anschließend können die Graphittöpfe aus dem so vorbehandelten isostatisch gepresstem Graphit herausgearbeitet werden.

Damit der SiC-HTCVD-Prozess auch bei höheren Drücken im Reaktor massenspektrometrisch untersucht werden kann, sollte der Gaseintrag in die Zwischenkammer gesenkt werden. Dafür muss der rotierende Zerhacker anders betrieben werden als in dem Abschnitt 5.3.3 beschriebenen Charakterisierungsversuchen. Wie in der Arbeit gezeigt wurde, senkt eine Erhöhung der Frequenz des Ventils den Masseneintrag in die Expansionskammer nicht. Die Zeit, in der die Öffnung der Graphittöpfe übereinander stehen und einen Gaseinlass erlauben, nimmt mit höherer Frequenz zwar ab, durch die größere Anzahl an Rotationen pro Sekunde bleibt der Masseneintrag pro Sekunde jedoch gleich. Wird der innere Graphittopf beim Passieren der Öffnung des äußeren Graphittopfes beschleunigt, sinkt die Öffnungszeit und somit der Masseneintrag. Dies ist eine einfach zu implementierende Lösung, weil die vorhandene Infrastruktur genutzt werden kann. Die Abbildung 7.1 verdeutlicht die

beschriebenen Zusammenhänge für eine feste Frequenz von 5 Hz.

Ersten Messungen zeigen, dass die Sensitivität des Systems verbesserungswürdig ist. Ein Grund für die geringe Sensitivität, insbesondere für große Partikel, liegt in den kleinen Zählraten. Zur Ionisation der Spezies wurde ein Excimerlaser mit $\lambda = 248$ nm mit hohen Leistungsdichten verwendet. Die hohen Leistungsdichten waren notwendig um überhaupt Ionen zu erzeugen. Sie führen jedoch auch zur vermehrter Fragmentierung. Trotzdem war es nicht möglich, die wichtigen Präkusoren Silan und Propan zu ionisieren. Beide haben Ionisationspotenziale von etwa 11 eV und erfordern damit eine Absorption von mindestens drei Photonen zur Ionisation. Bei der Verwendung einer kürzeren Wellenlänge müssen weniger Photonen gleichzeitig absorbiert werden und daher kann die Leistungsdichte gesenkt werden. Dies würde die Fragmentierung von größeren Spezies verringern und sich positiv auf ihre Nachweisgrenze auswirken. Daher sind die Excimerwellenlängen 193 nm und 147 nm besser für dieses Experiment geeignet, allerdings ist dafür eine Umrüstung der optischen Elemente des Aufbaus notwendig. Alternativ könnte man auch eine Elektronenquelle verwenden.

Mit all diesen vorgeschlagenen Verbesserungen ist es möglich das HTCVD-Verfahren auch bei höheren Temperaturen und Drücken zu charakterisieren. Weiterhin können am realen Wachstum beteiligte Spezies besser erfasst werden und damit kann ein besseres Verständnis, wie es für die Prozessführung und Steuerung notwendig ist, gewonnen werden.

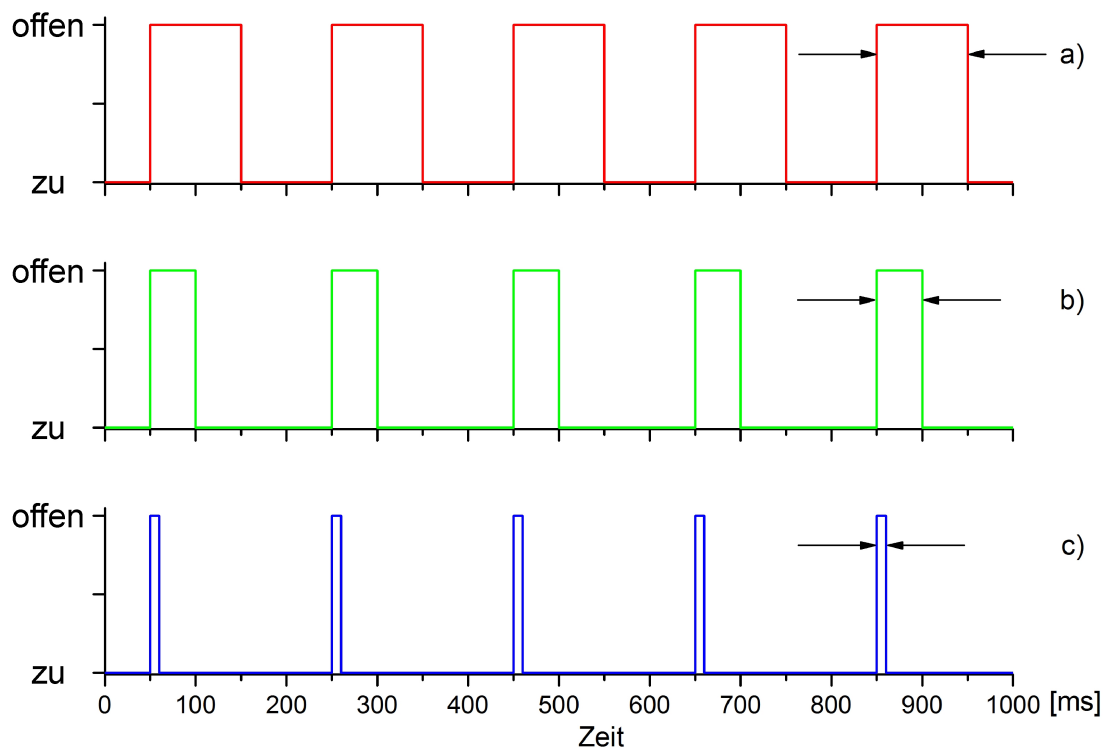


Abbildung 7.1: Gezeigt sind die Öffnungszeiten des Zerhacker-Systems bei 5 Hz in unterschiedlichen Betriebsformen. In a) herrscht eine konstante Rotationsgeschwindigkeit und daher beträgt die Öffnungszeit der Düse pro Rotation des inneren Graphittopfes 100 ms, d. h. in einer Sekunde ist das System 500 ms auf. Im Gegensatz zu a) wird in b) der innere Graphittopf über der Öffnung so beschleunigt und anschließend abgebremst, dass die Öffnungszeit pro Rotation 50 ms beträgt und die Gesamtöffnungszeit in einer Sekunde 250 ms ergibt. Im Fall von c) gilt das gleiche wie in b), jedoch ist die Beschleunigung über der Öffnung größer und somit ergibt sich eine Öffnungszeit von 10 ms pro Rotation und eine Gesamtöffnungszeit von 50 ms.

8. Anhang

Betriebsanweisung zum Versuchsablauf:

- Überprüfen ob alle Wasserzu- bzw. Wasserableitungen eingesteckt sind, sowohl am Verbindungsflansch als auch am Wasserverteiler (Zu- und Ablauf)
- Schrägsitzventile zur Kühlung des Verbindungsflansches in Vor- bzw. Ablauf am Wasserverteiler (Zu- und Ablauf) öffnen
- Beide Wasserzuläufe der Wasserverteiler öffnen
- Wasserzulauf der Prozesspumpe öffnen
- N₂-Verdünnung der Prozesspumpe sowie der Abgasleitung öffnen
- Wasserzulauf des HF-Generators öffnen
- Kükenabsperrventil 1 schließen
- Schieberventil (SV) schließen
- Beaufschlagen der pneumatischen Ventile mit Druckluft
- Einschalten der Prozesspumpe bei geschlossenem Schieberventil
- Vorbereiten der Massenflüsse für den anstehenden Versuch:
 - Im Multi Gas Controller Massenflussregler des SiH₄ in Betrieb nehmen und Kükenabsperrventil 2 öffnen
 - nach ca. 5 Minuten Membranabsperrventil I öffnen
 - nach weiteren 5 Minuten He-Flasche öffnen, grünes He-Absperrventil schließen und rotes He-Absperrventil öffnen. Somit fließt He über den SiH₄-Stationsdruckminderer
 - He-Fluss durch He-Absperrventil (rot) unterbrechen und den Fluss des SiH₄-Massenflussreglers am Multi Gas Controller beobachten. Zeigt dieser keinen Fluss mehr an, weitere fünf Minuten evakuieren und anschließend Membranabsperrventil I schließen. Der Bereich zwischen dem Stationsdruckminderer und Membranabsperrventil I ist nun evakuiert.

- Öffnen der SiH_4 -Flasche und sekundärseitigen Druck auf maximal 2,5 bar regeln (**GESICHTSSCHUTZ TRAGEN**)
- Membranabsperrventil II öffnen und im Multi Gas Controller Massenflussregler des C_3H_8 in Betrieb nehmen. Wird am Multi Gas Controller kein Massenfluss mehr angezeigt, wird die Leitung weitere 5 Minuten evakuiert. Membranabsperrventil II schließen. Der Bereich zwischen dem Stationsdruckminderer und dem Membranabsperrventil II ist nun evakuiert
- Öffnen der C_3H_8 -Flasche und sekundärseitigen Druck auf maximal 2,5 bar regeln
- Membranabsperrventil III öffnen und im Multi Gas Controller Massenflussregler des H_2 in Betrieb nehmen. Wird am Multi Gas Controller kein Massenfluss mehr angezeigt, wird die Leitung weitere 5 Minuten evakuiert. Membranabsperrventil III schließen. Der Bereich zwischen dem Stationsdruckminderer und dem Membranabsperrventil III ist nun evakuiert
- Öffnen der H_2 -Flasche und sekundärseitigen Druck auf maximal 2,5 bar regeln
- Kükenabsperrventil 2 schließen
- Eckventil öffnen um Reaktor zu evakuieren
- Nach ca. 5 Minuten sollte die Druckanzeige ein Druck von 1 mbar anzeigen. Fällt der Druck weiter, ist alles in Ordnung. Ansonsten den Druck für weitere 10 Minuten beobachten. Schwankt dieser in der Zeit zwischen 0,2 und 0,1 mbar heißt das, dass alles in Ordnung ist und sich vermehrt Wasser im Reaktor befunden hat. Druck wird weiter fallen. Ansonsten alle Verbindungen prüfen ob diese richtig sitzen gegebenenfalls nachziehen
 - Wird ein Druck von 0 mbar angezeigt, werden weitere 30 Minuten evakuiert
- Zwischenzeitlich Prozessdruck an der Steuereinheit des Regelventils (RV) einstellen
- Einschalten der Vorpumpen der Expansions- und der Ionisationskammer
- Nach 5 Minuten Turbopumpen hochfahren
- Während Turbopumpen hochfahren, Excimerlaser einschalten und den Laserstrahl in das Flugzeitmassenspektrometer einfädeln **LASER-SCHUTZBRILLE TRAGEN**

- Im Multi Gas Controller benötigte Massenflüsse für SiH_4 , C_3H_8 und H_2 einstellen
- Leistung am HF-Generator einstellen und bei fließendem Gas Fluss der Graphit-filz-, Fensterspülung und Schleiergas einschalten
 - Dazugeben des Silanäquivalentes nicht vergessen (wie in Kapitel 5.1 Seite 45 beschrieben)
- Bei Erreichen der Temperatur
 - Computer des Massenspektrometers starten und das TOF-Programm aufrufen
 - Felder wie in der Bedienungsanleitung (Seite 19) beschrieben einstellen
 - Laser einschalten **LASER-SCHUTZBRILLE TRAGEN, von nun an wird die Brille bis zum Abschalten des Lasers getragen !!!**
 - Prozessgase SiH_4 , C_3H_8 und H_2 in den Reaktor einleiten
 - Reduzierung des Silanäquivalentes nicht vergessen
- Massenspektren aufnehmen

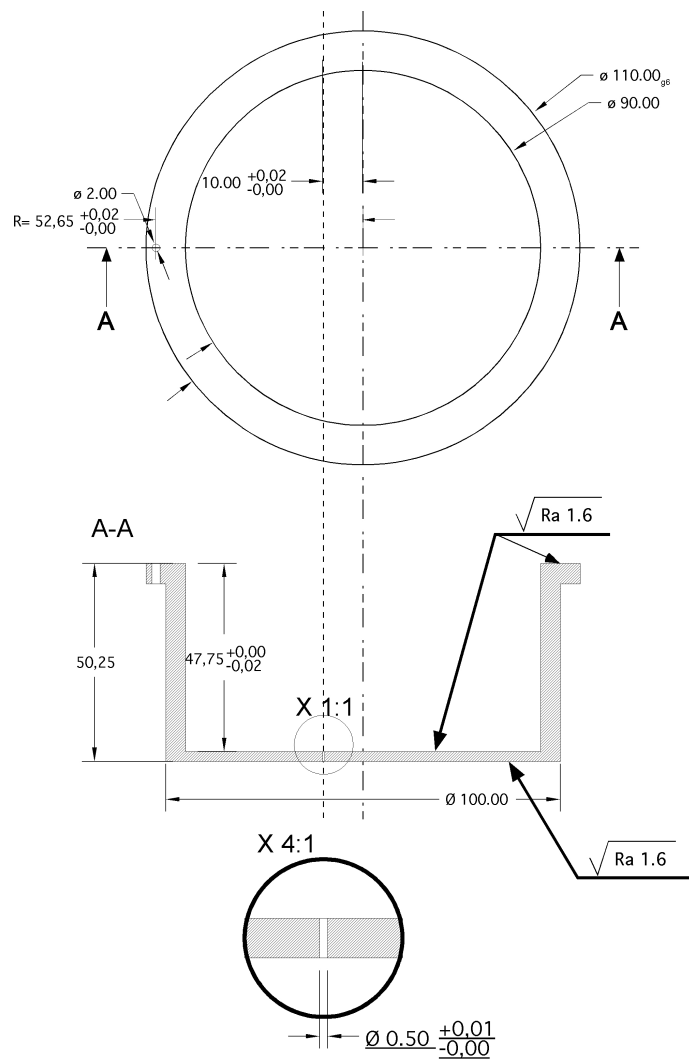


Abbildung 8.1: Oben: Aufsicht auf den äußeren Graphittopf.
Unten: Schnitt A-A durch den äußeren Graphittopf.

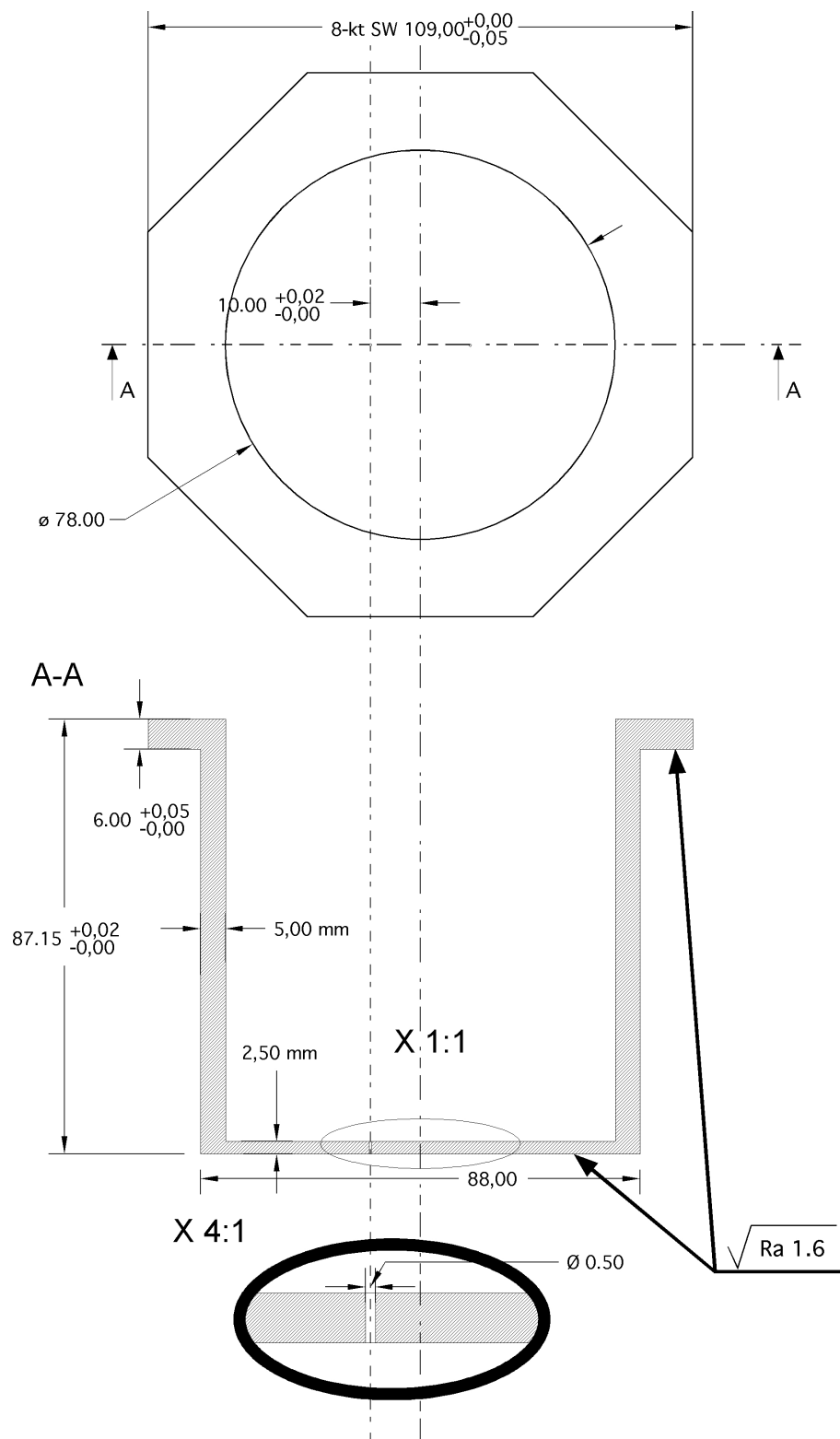


Abbildung 8.2: Oben: Aufsicht auf den inneren Graphittopf.
 Unten: Schnitt A-A durch den inneren Graphittopf.

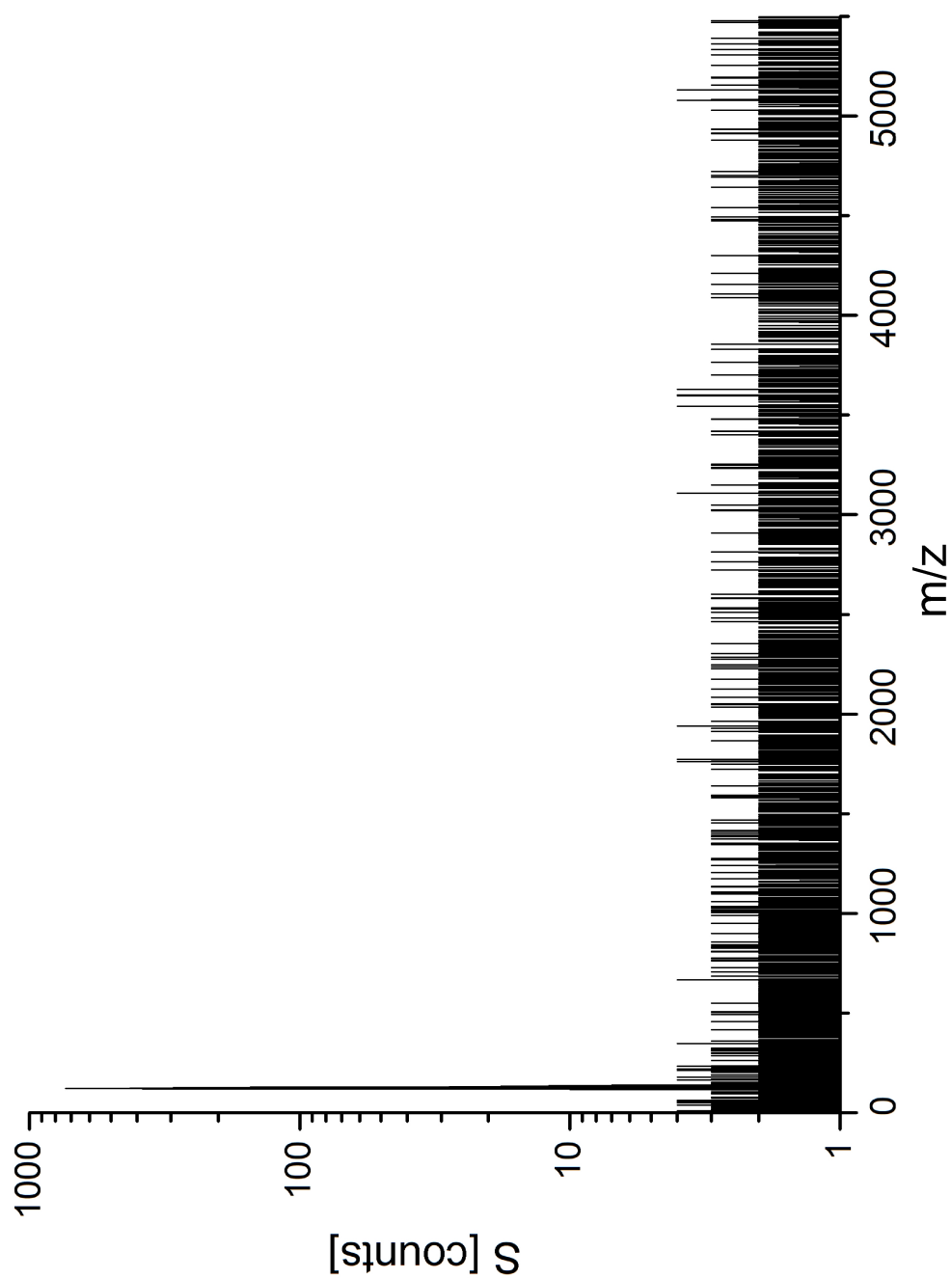


Abbildung 8.3: Übersichtsspektrum des Restgases vor dem Einlassen der Präkursoren

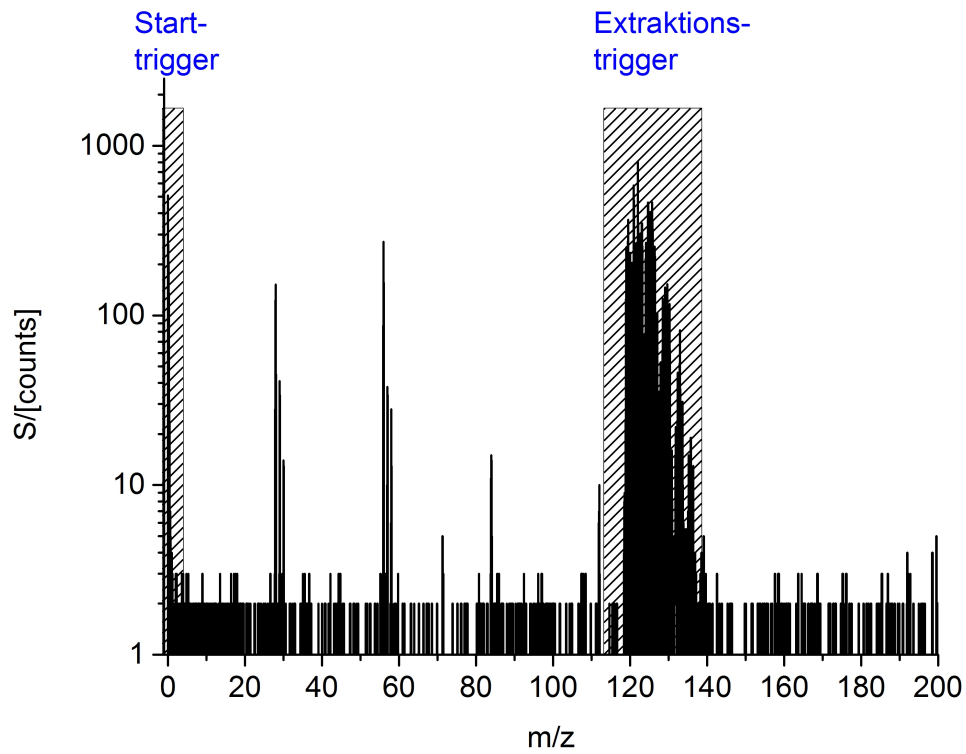


Abbildung 8.4: Erstes Übersichtsspektrum des Versuches des Temperaturrampen-Versuchs. Die Temperatur konnte nicht bestimmt werden, da das Pyrometer erst ab einer Temperatur von 900 °C misst.

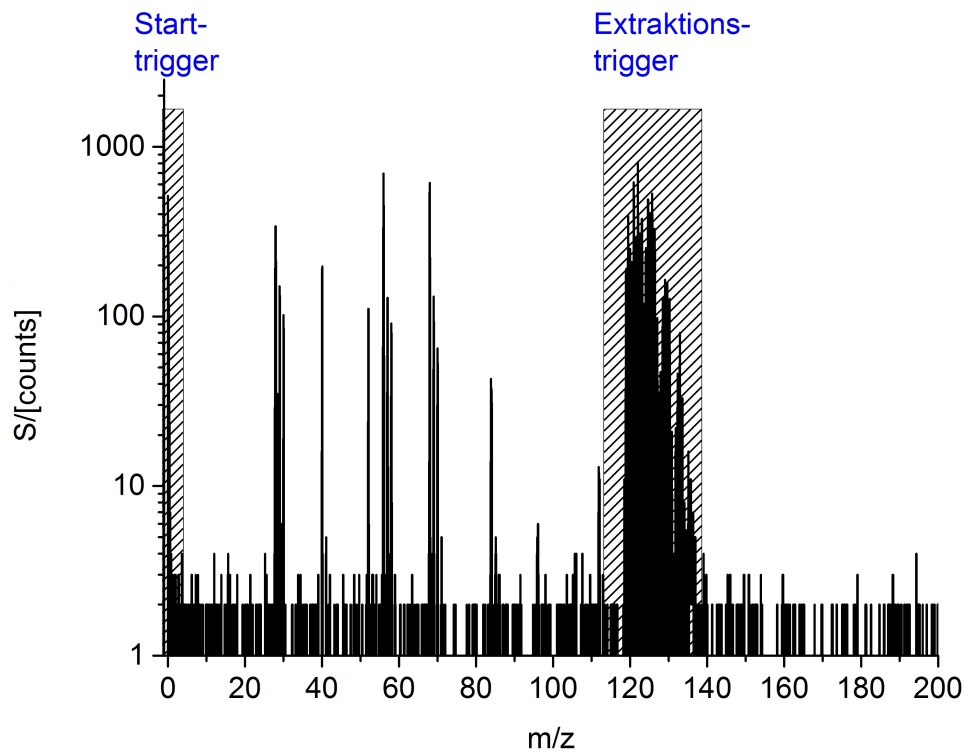


Abbildung 8.5: Zweites Übersichtsspektrum des Temperaturrampen-Versuchs, bei einer mittleren Temperatur von 1026 °C.

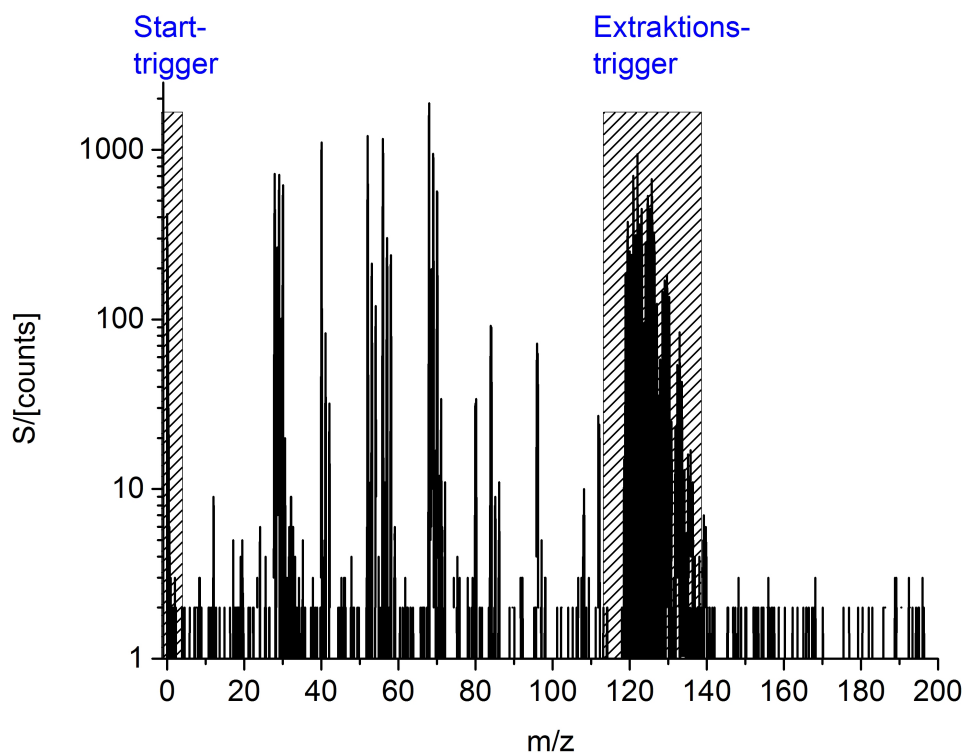


Abbildung 8.6: *Drittes Übersichtsspektrum des Temperaturrampen-Versuchs, bei einer mittleren Temperatur von 1135 °C.*

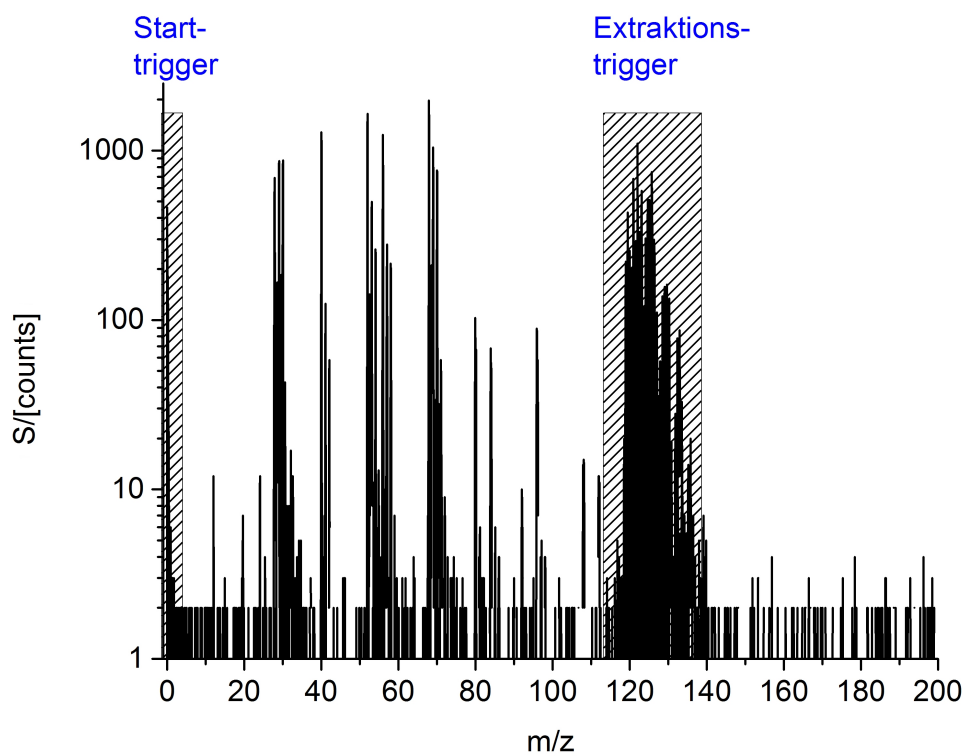


Abbildung 8.7: *Viertes Übersichtsspektrum des Temperaturrampen-Versuchs, bei einer mittleren Temperatur von 1177 °C.*

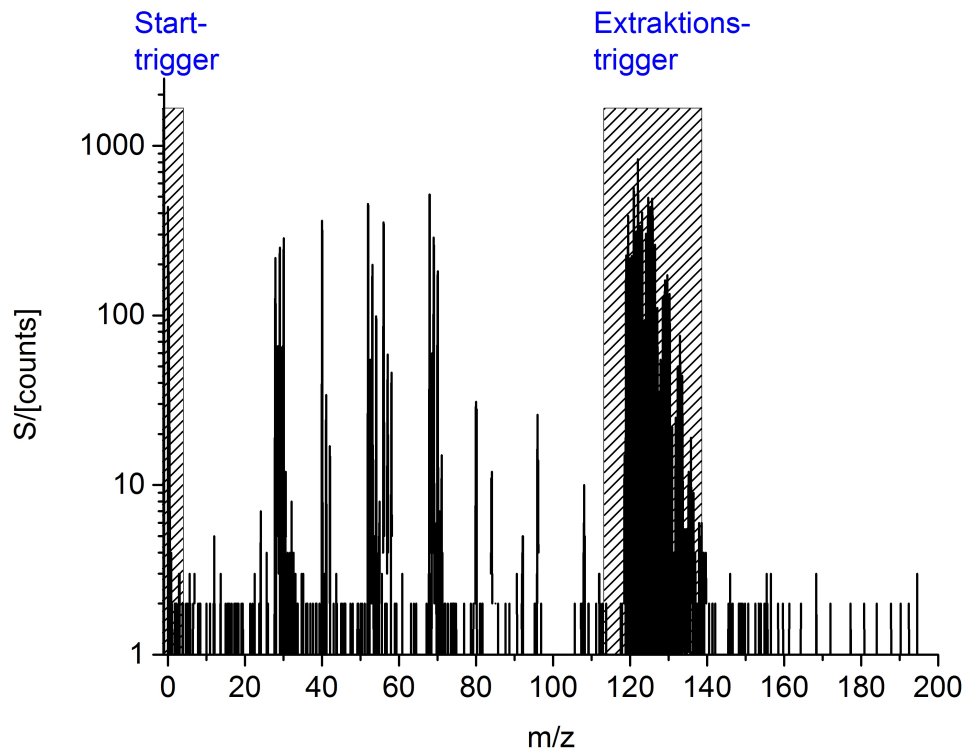


Abbildung 8.8: Fünftes Übersichtsspektrum des Temperaturrampen-Versuchs, bei einer mittleren Temperatur von 1279 °C.

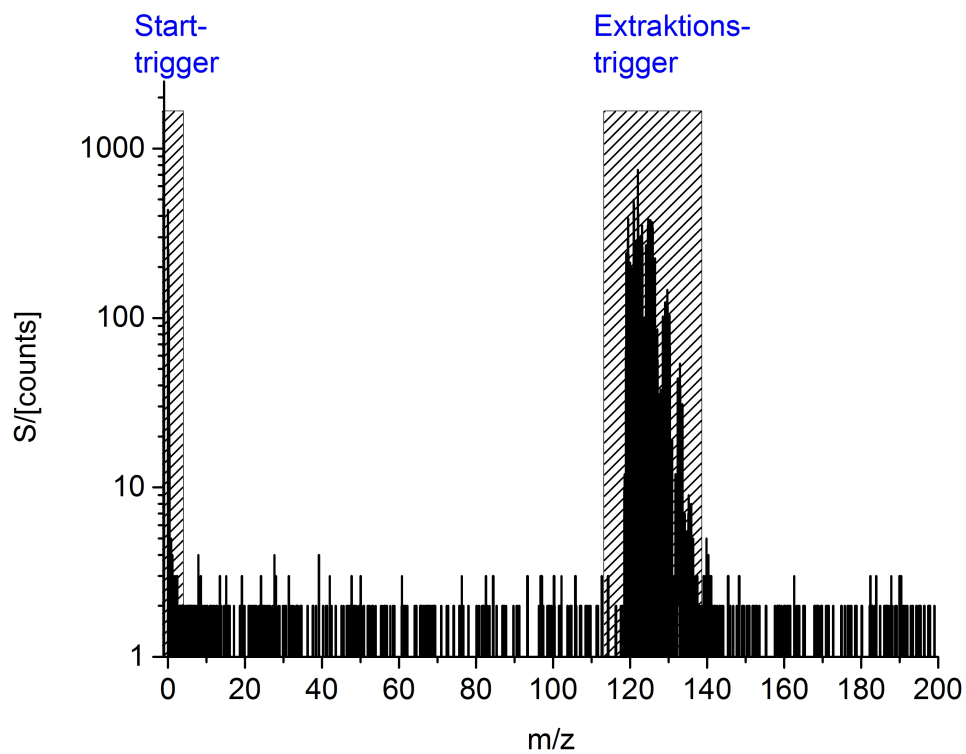
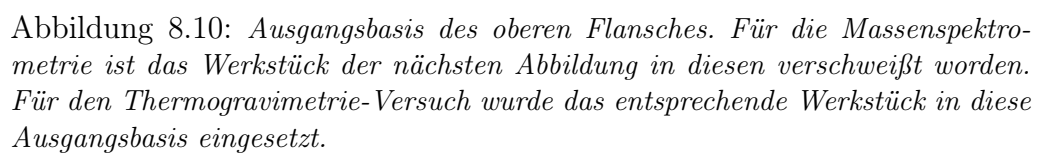


Abbildung 8.9: Sechstes Übersichtsspektrum des Temperaturrampen-Versuchs, bei einer mittleren Temperatur von 1352 °C. Dieses Spektrum ist leer, da während des Versuches die Düse zugewachsen war. Durch Druckstöße konnte diese nicht wieder geöffnet werden.



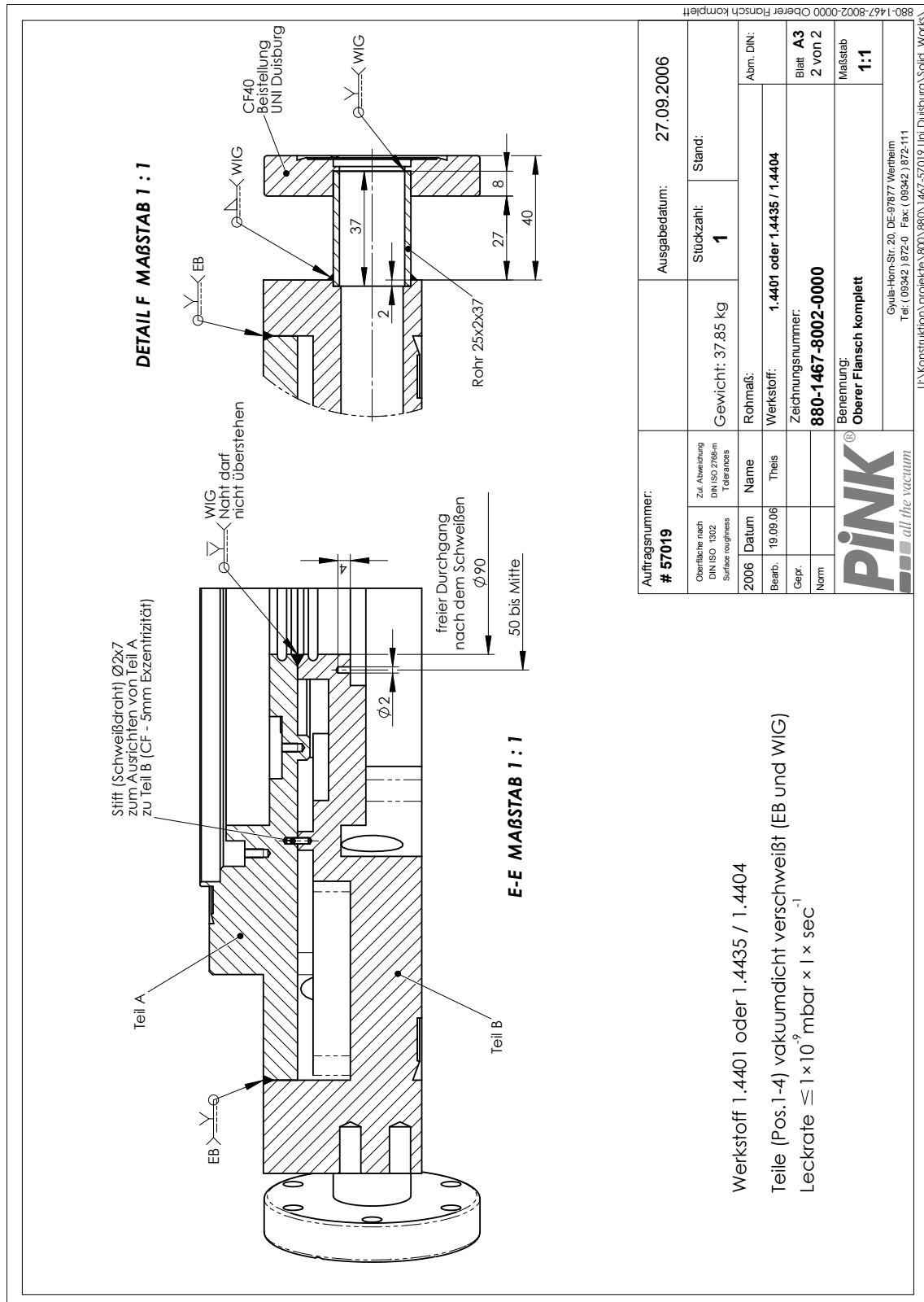


Abbildung 8.13: *Schnittansicht des Verbindungsflansches bei E-E aus Abbildung 8.12 und Detailangaben zu den Schweißnähten.*

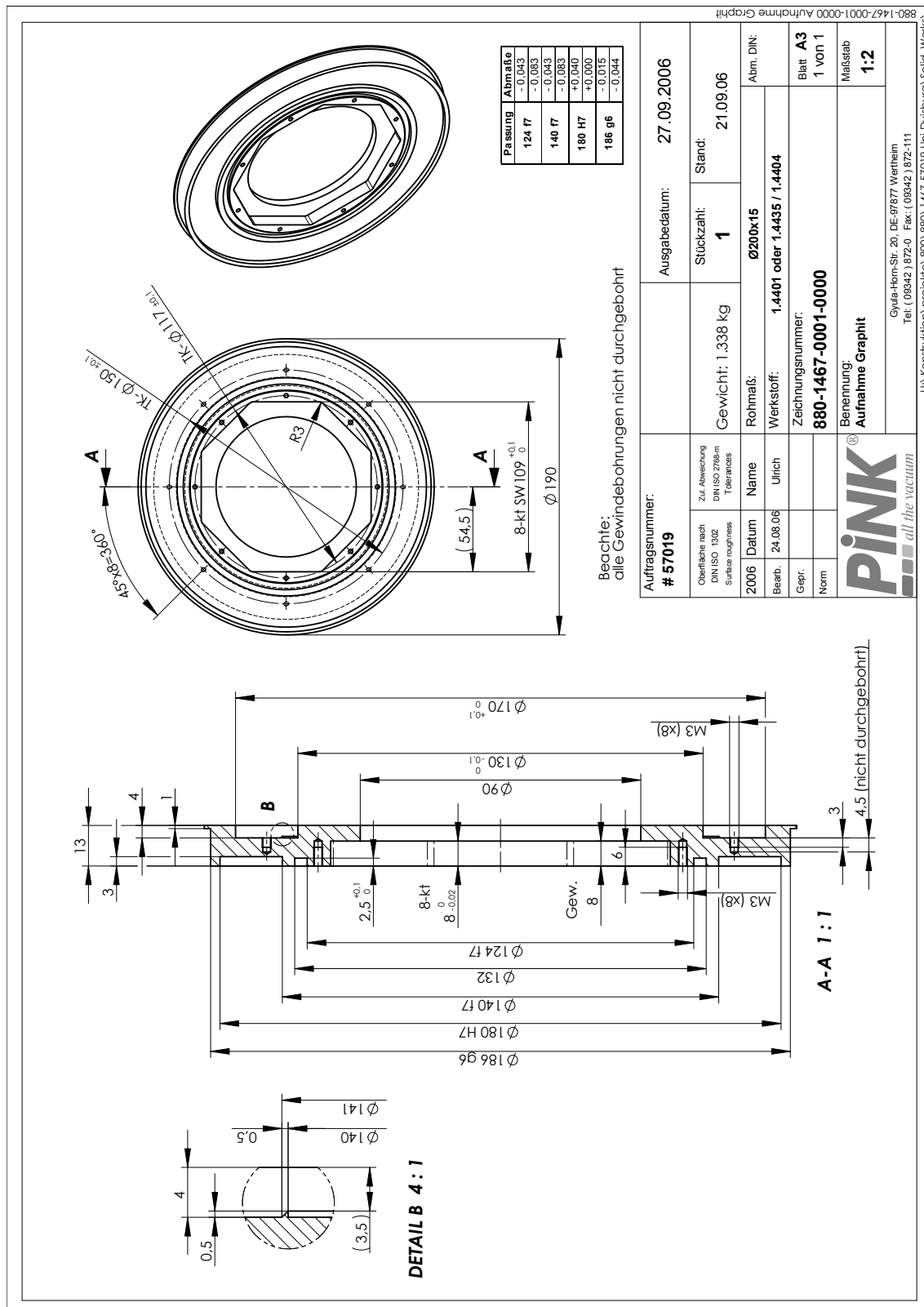


Abbildung 8.14: Ansichten der Graphittopfaufnahme (Draufsicht und Schnitt A-A) des inneren Graphittopfs, der in Rotation versetzt wird.

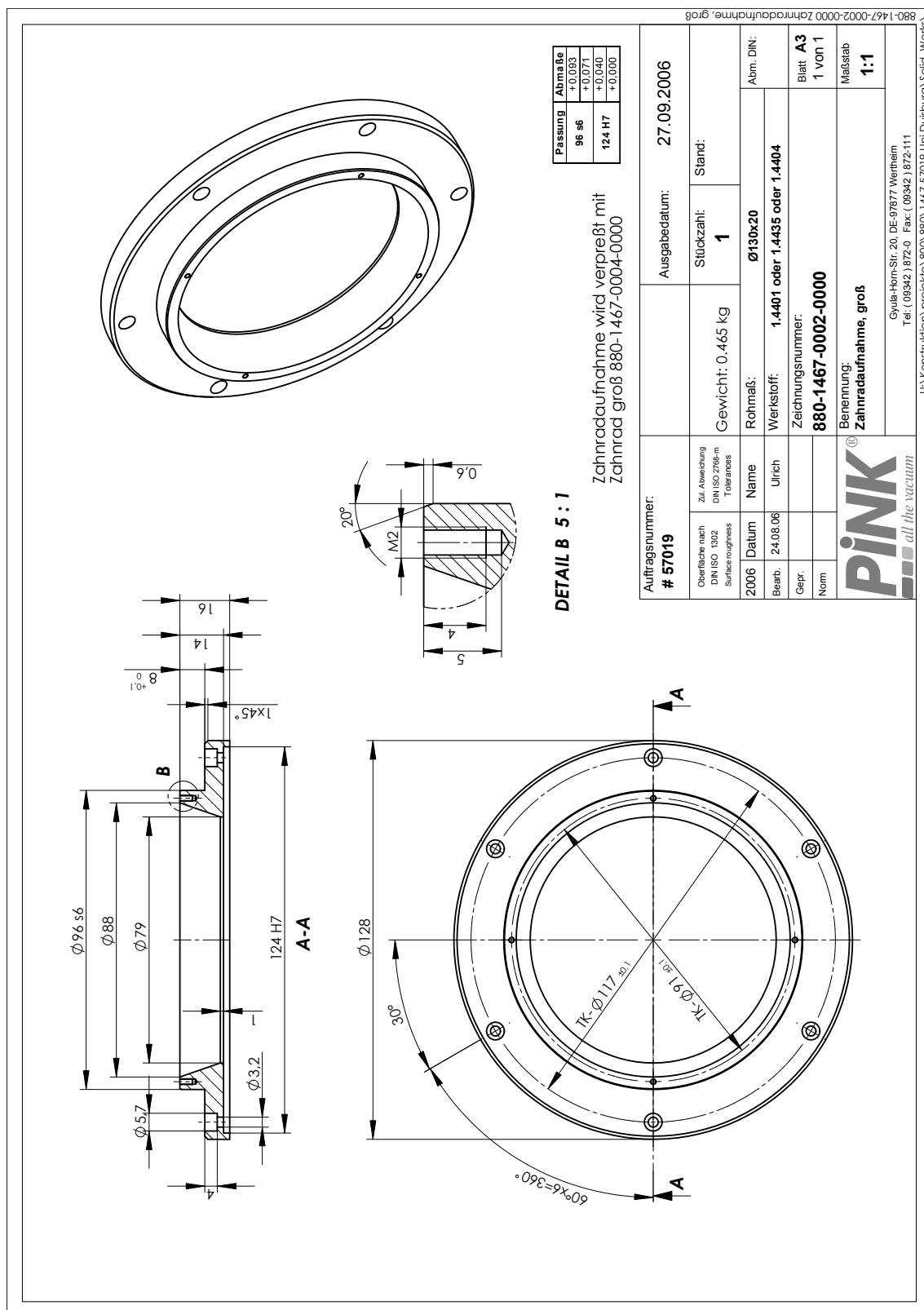


Abbildung 8.15: Werkstück, auf das das große Zahnrad aufgepresst wird. Hiermit wird der innere Graphitopf aus Abbildung 8.2 in der Graphitopfaufnahme aus Abbildung 8.14 arretiert.

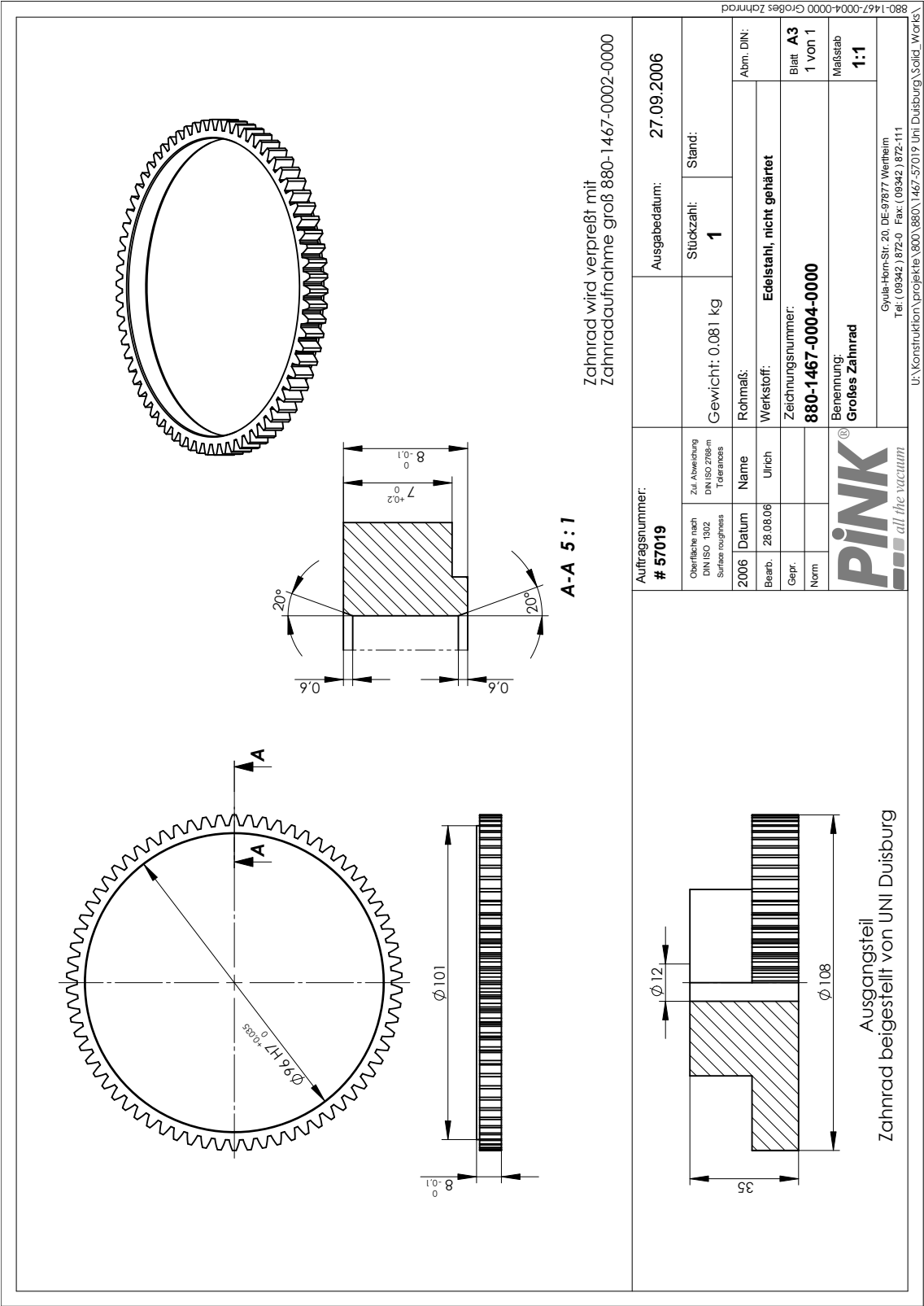


Abbildung 8.16: Ausgangszahnrad das in bearbeiteter Form auf die Zahnradaufnahme aus Abbildung 8.15 verpres&szumt wird.

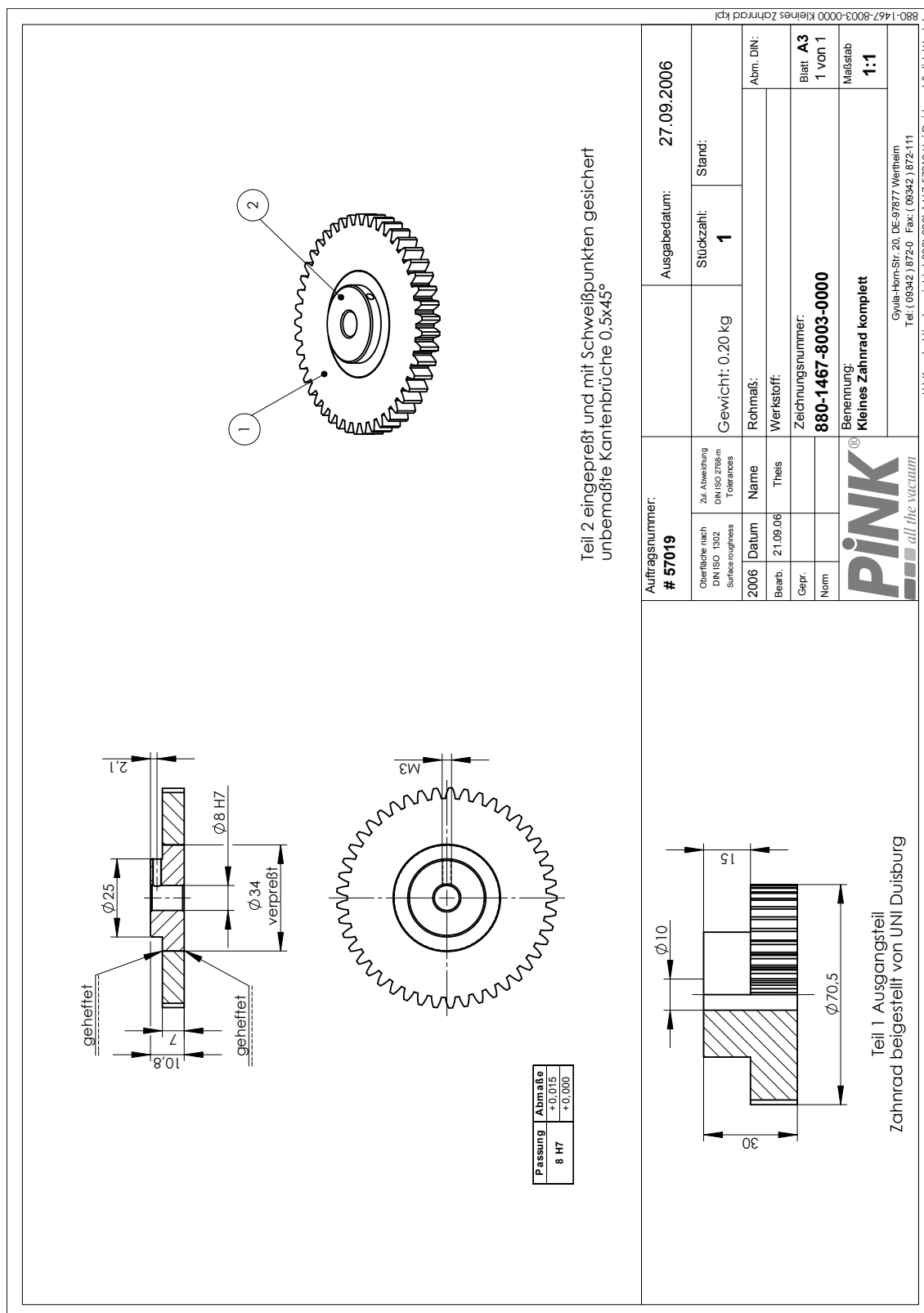


Abbildung 8.17: Ausgangszahnrad, das in bearbeiteter Form auf die Welle des Schrittmotors aufgesetzt wird. Indem das kleine Zahnrad in das große Zahnrad greift, wird der innere Graphitkopf in Rotation versetzt.

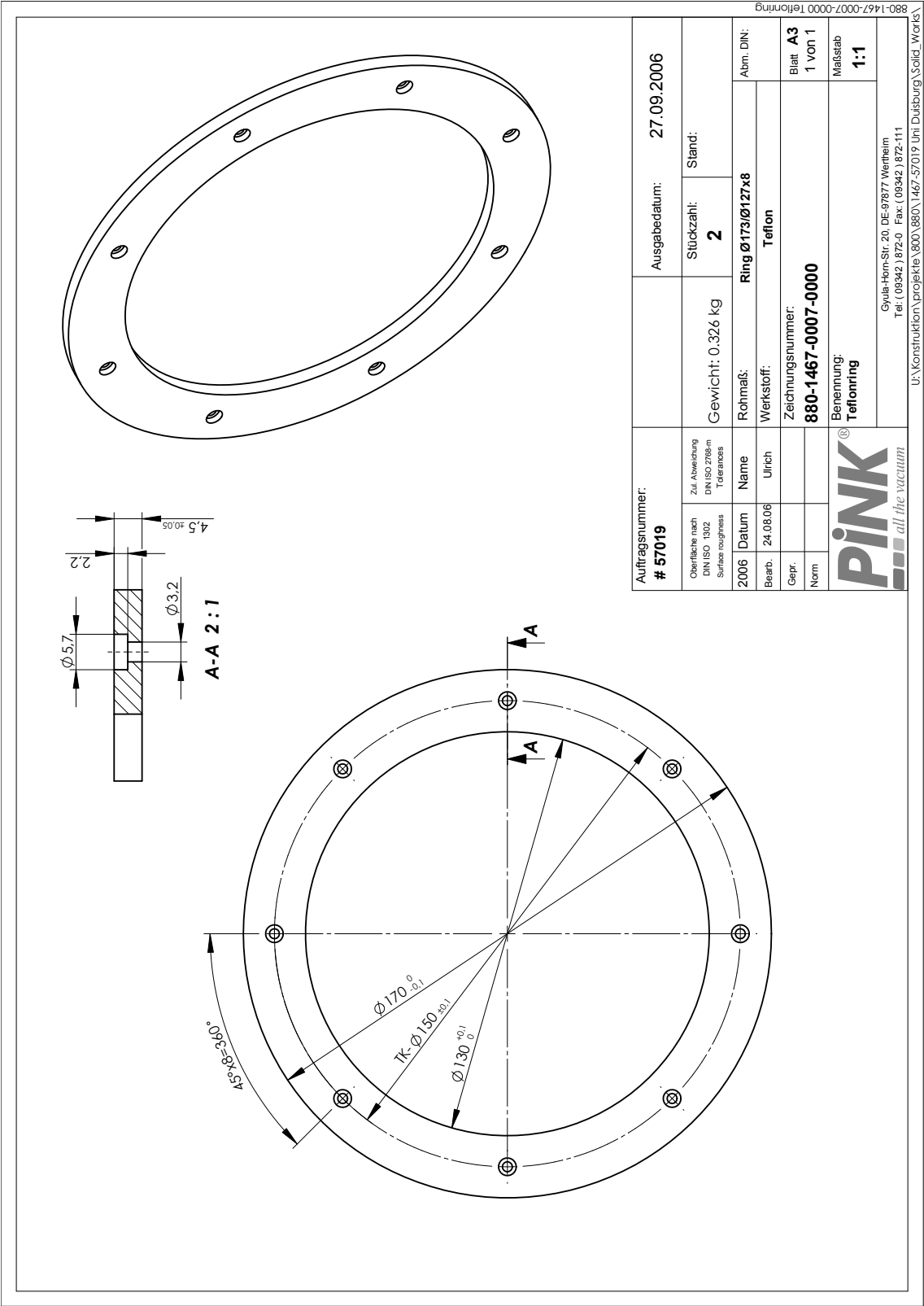


Abbildung 8.18: Teflonringdichtung die als Dichtung und gleichzeitig als Gleitring dienen sollte.

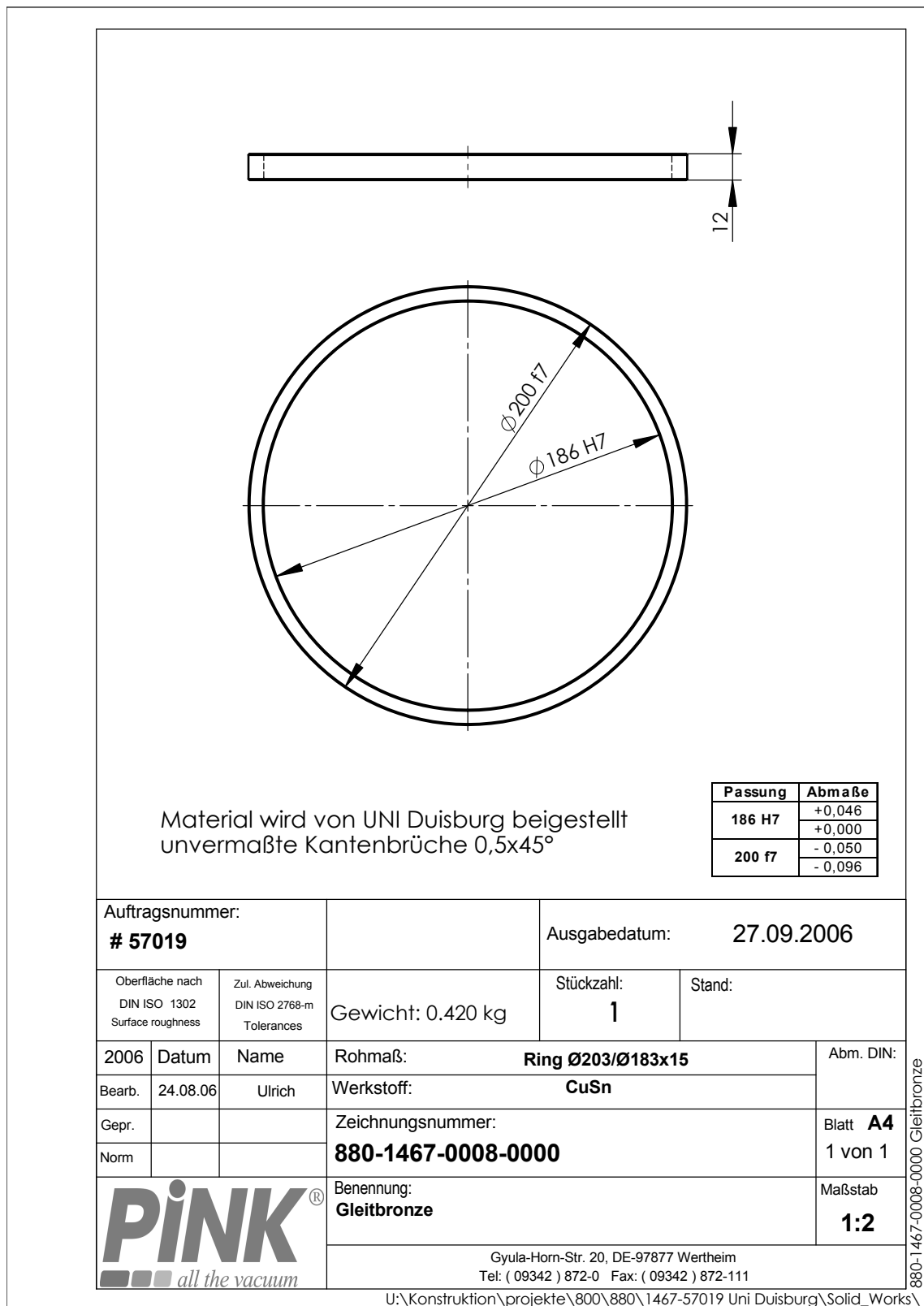


Abbildung 8.19: Gleitbronze.

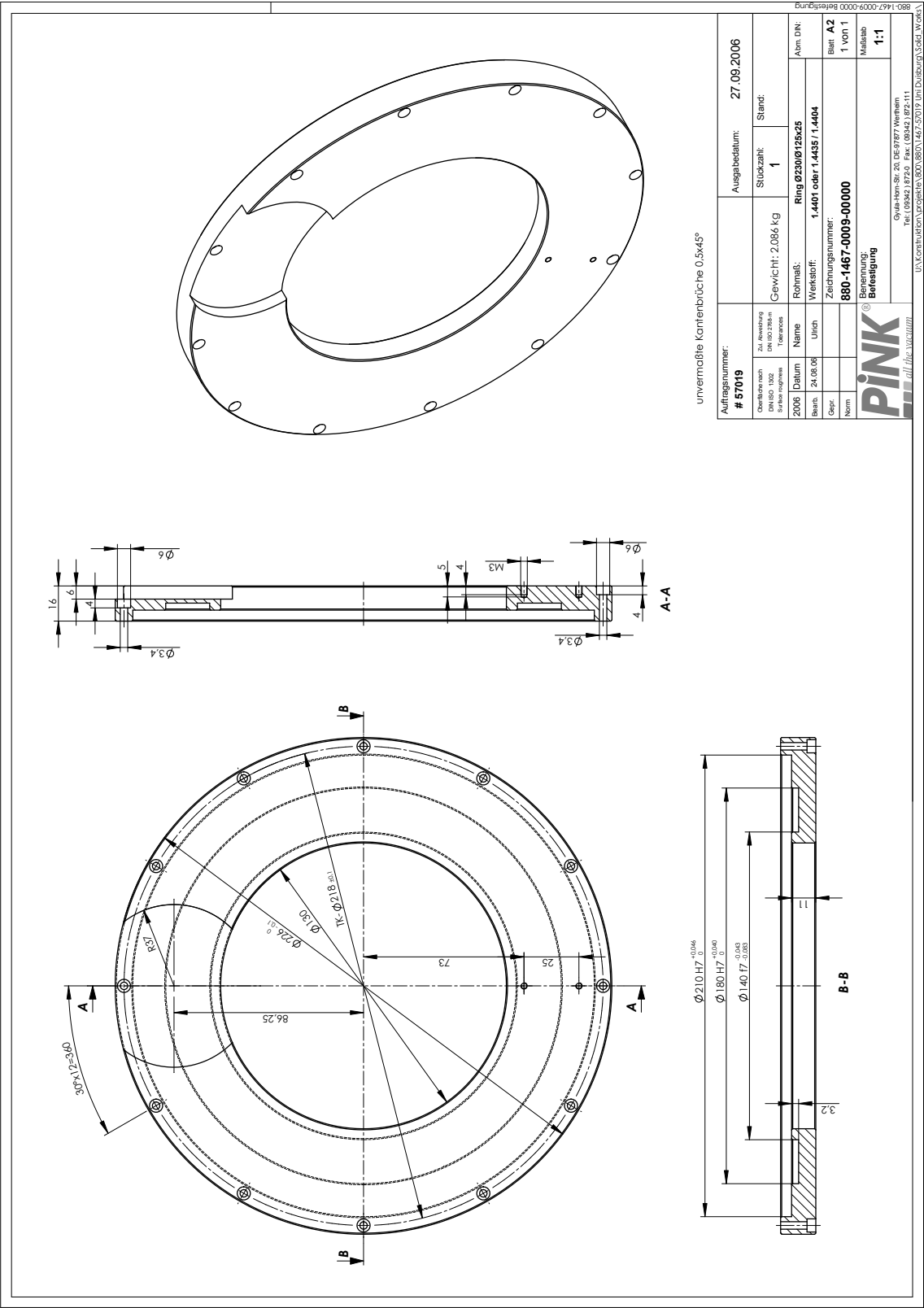


Abbildung 8.20: Anpressring der eine Kraft auf die Elemente ausübt die zum Abdichten (Teflonringdichtung) und zum Rotieren des Systems benötigt werden ausübt. Die Kraftausübung geschieht durch Anziehen der Schrauben.

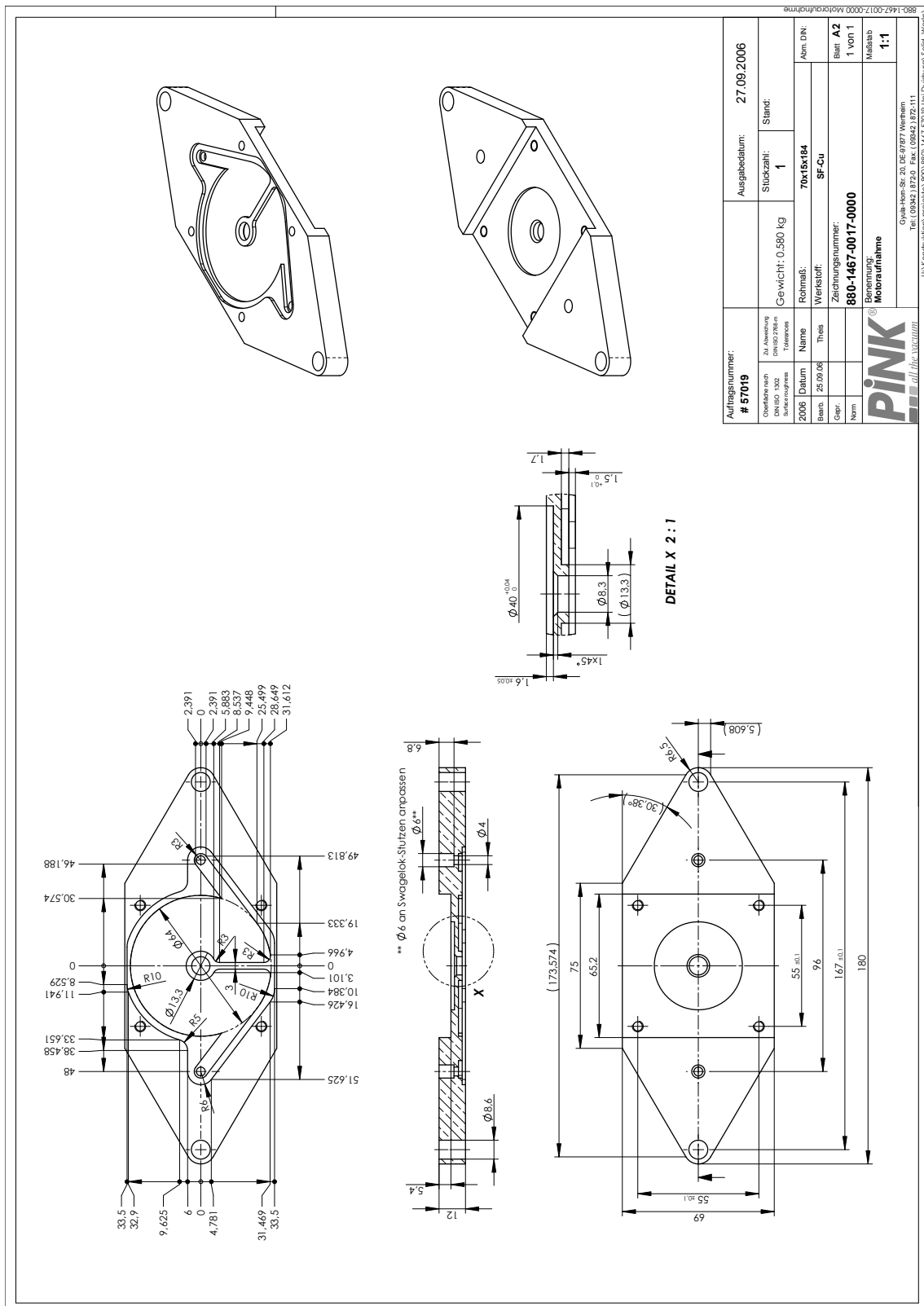


Abbildung 8.21: *Schrittmotoraufnahme: Aufsicht, Ansicht von unten, und Schnittansicht. Der Verlauf des Kühlkanals ist in der Ansicht von unten erkennbar.*

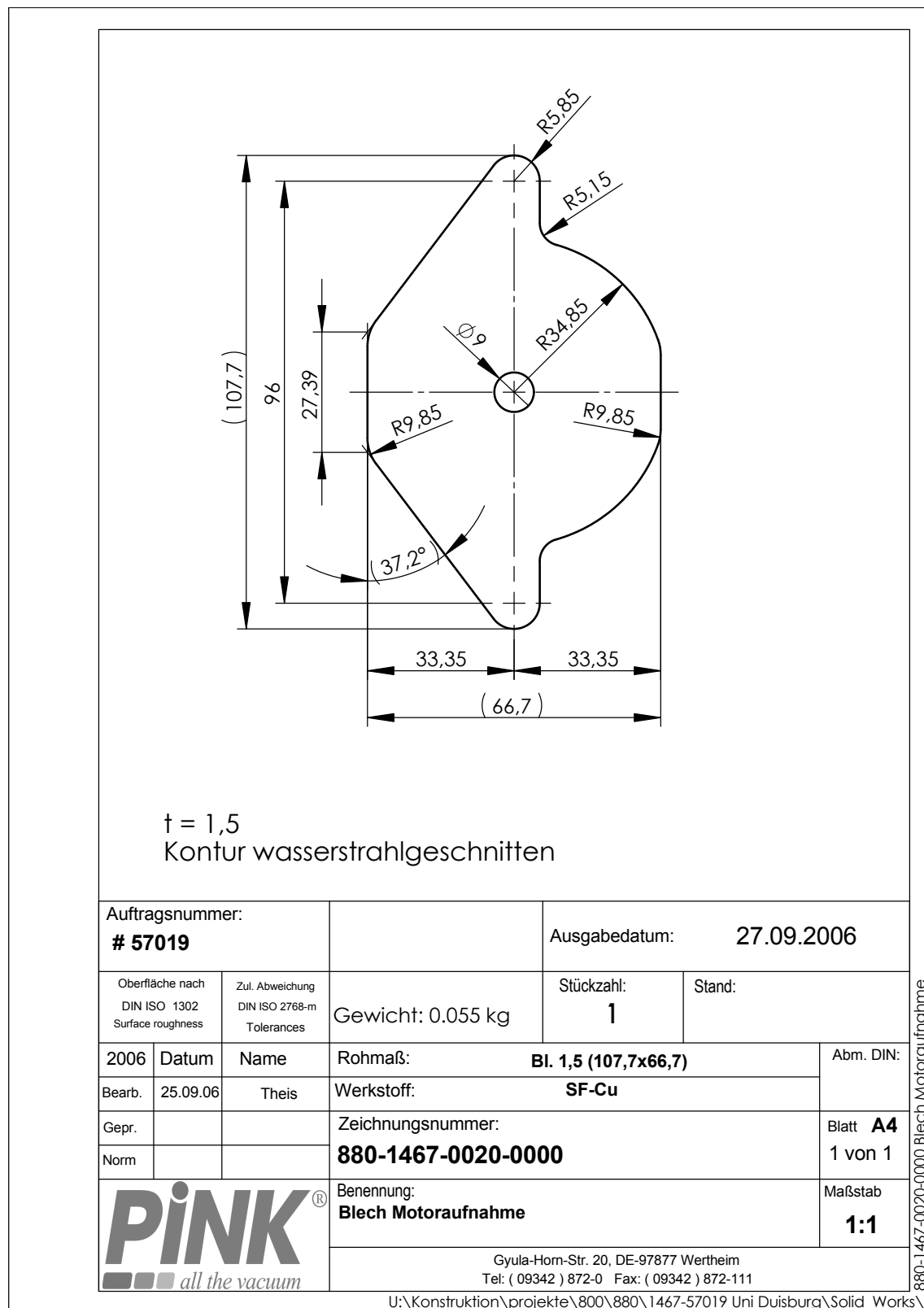


Abbildung 8.22: Dargestellt ist das Blech, das auf die Schrittmotoraufnahme aus Abbildung 8.21 gelötet wird.

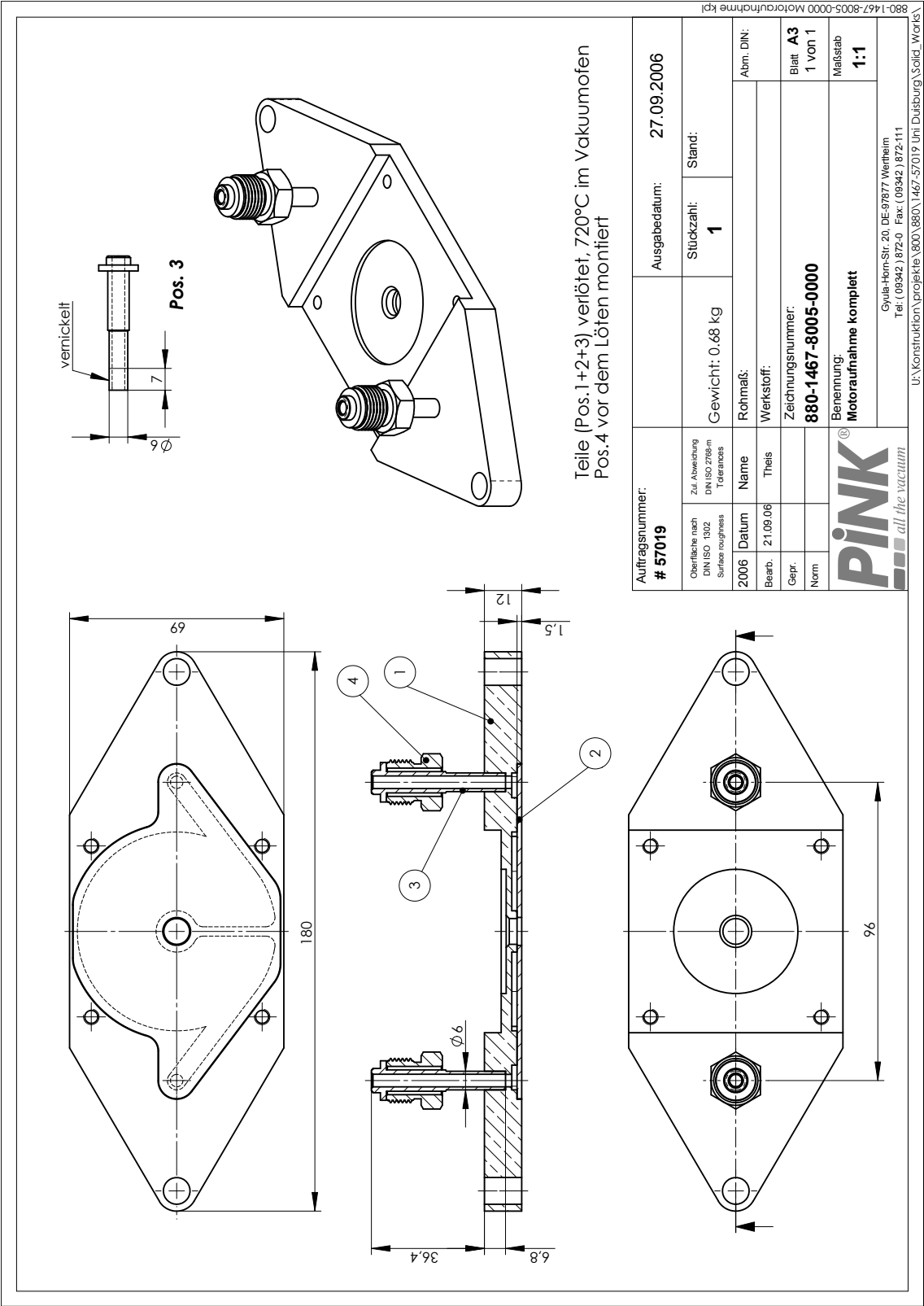


Abbildung 8.23: Dargestellt ist der komplett zusammengesetzte Schrittmotorhalter mit Stützen für den Wasserzu- bzw. Abfluss aus unterschiedlichen Ansichten.

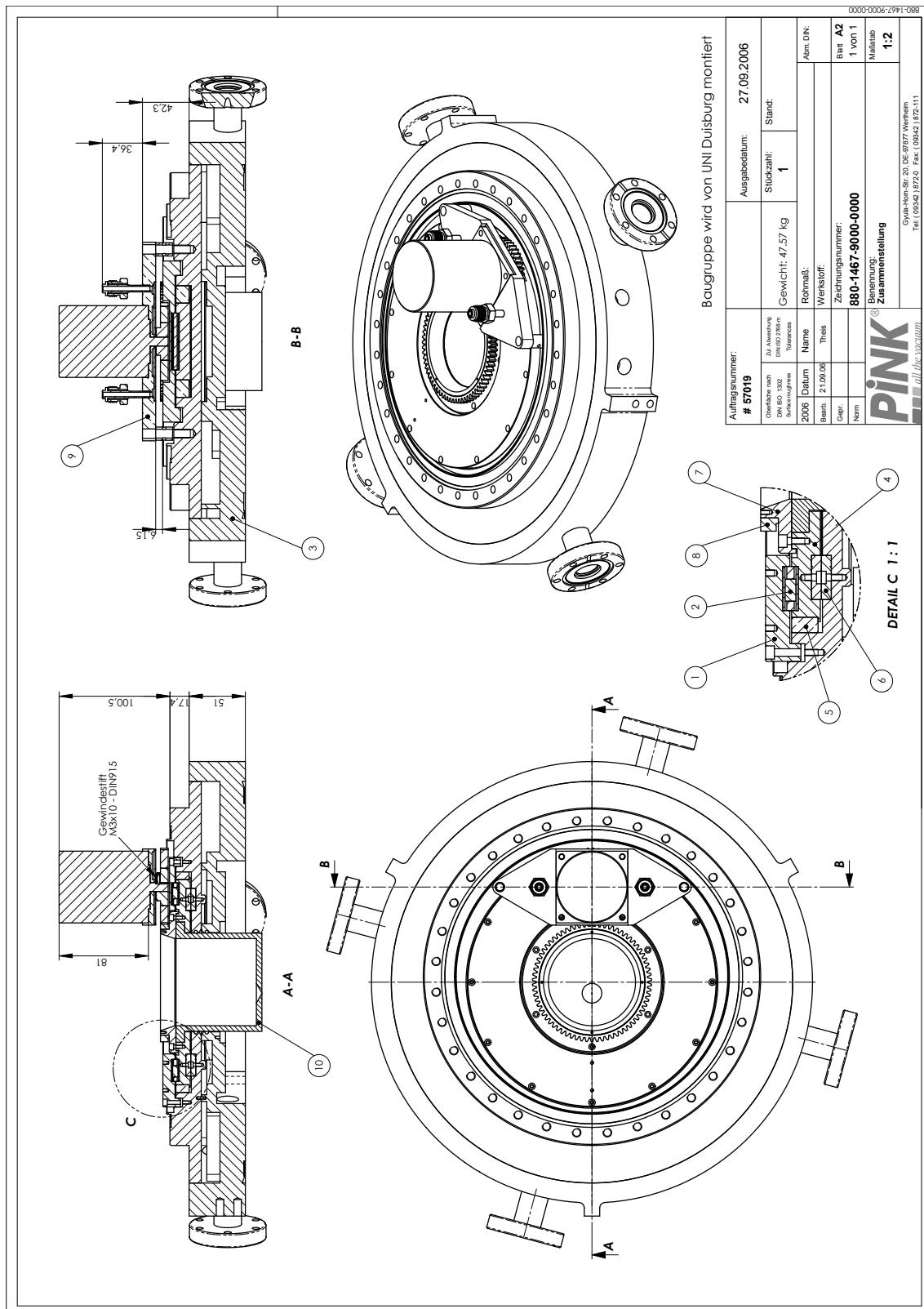


Abbildung 8.24: Dargestellt ist der Verbindungsflansch im komplett zusammen-gesetzten Zustand in der Aufsicht und in seitlicher Sicht. Im Schnitt (A-A oder B-B) sind nochmals alle Elemente zu sehen, die benötigt werden, damit das System den Molekularstrahl zerhacken kann.

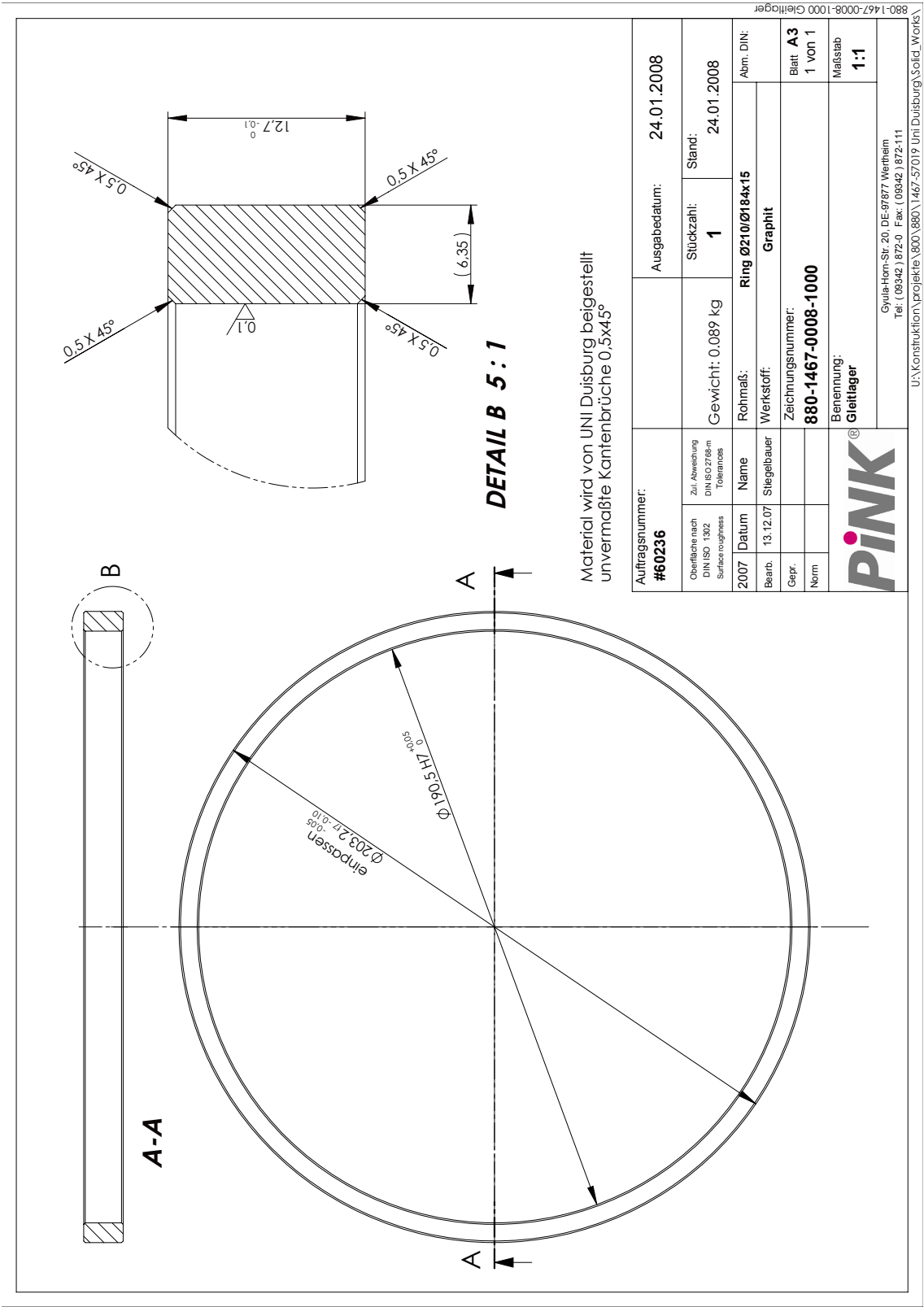


Abbildung 8.26: Das Gleitlager aus Abbildung 8.19, wurde durch einen Graphitgleitring ersetzt.

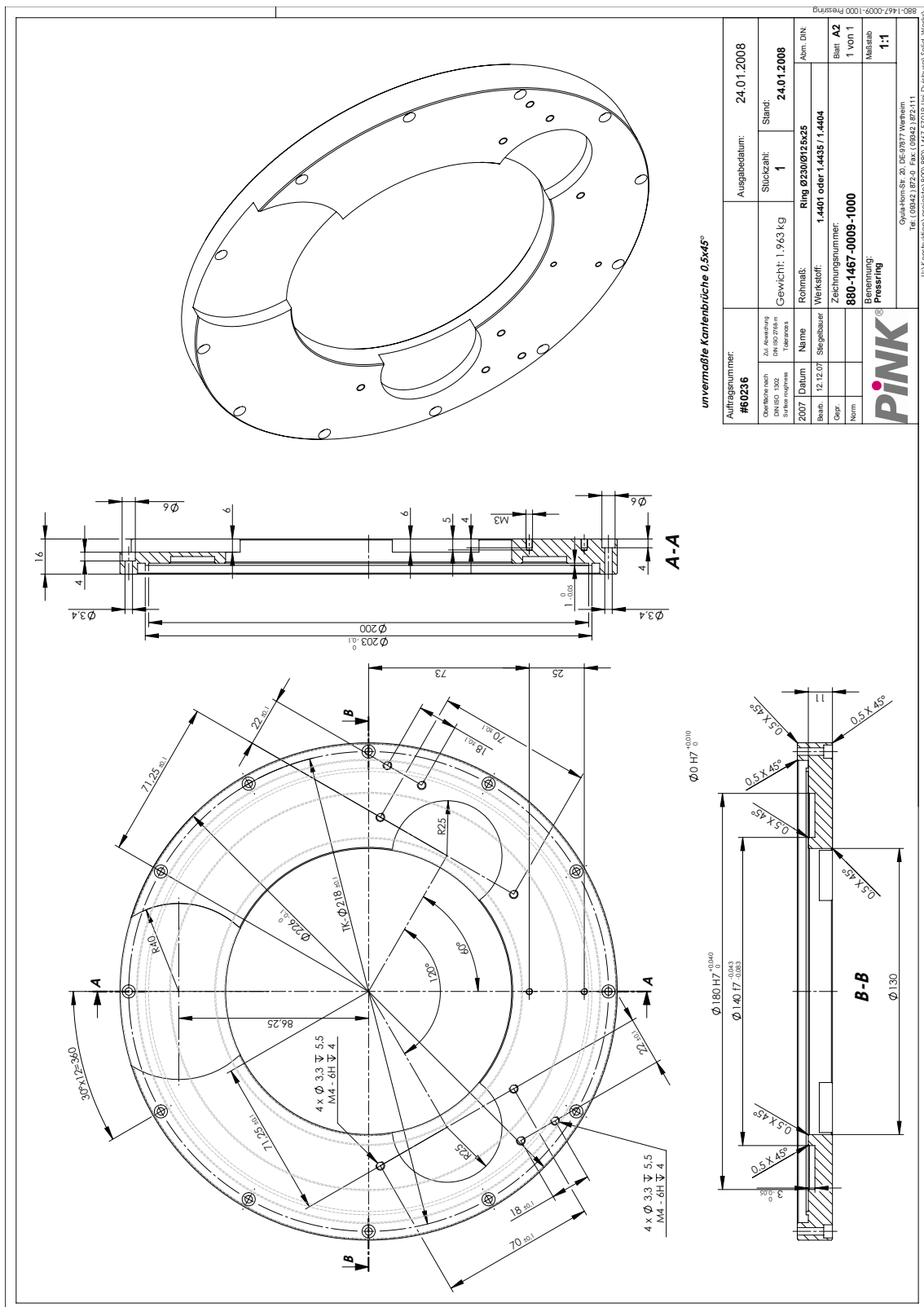


Abbildung 8.27: Der Anpressring aus Abbildung 8.20 wurde so modifiziert, dass nun zwei Zahnräder darauf Platz haben und so die anfängliche Rotationsenergie aufnehmen können.

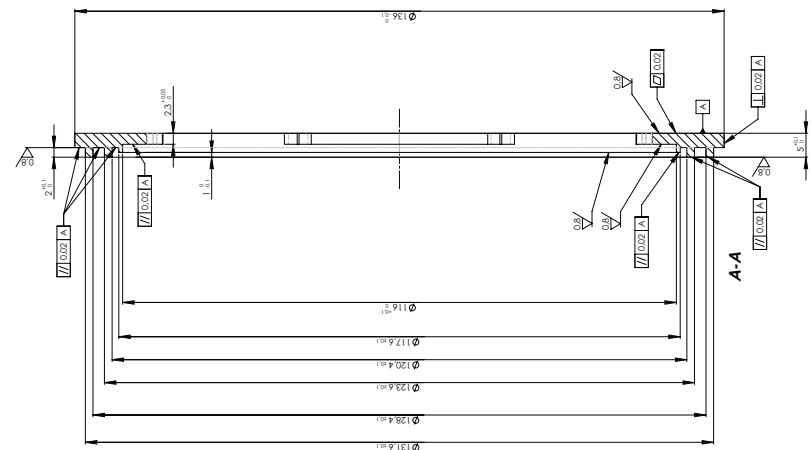


Abbildung 8.29: Dargestellt ist die untere Graphitdichtung, die nun die Aufgabe übernimmt welche zuvor die Teflonringdichtung aus Abbildung 8.18 hatte. Die mä-
 anderförmige Bearbeitung (versetzt zu der oberen) diente dazu, die Dichtwirkung
 effektiver zu machen.

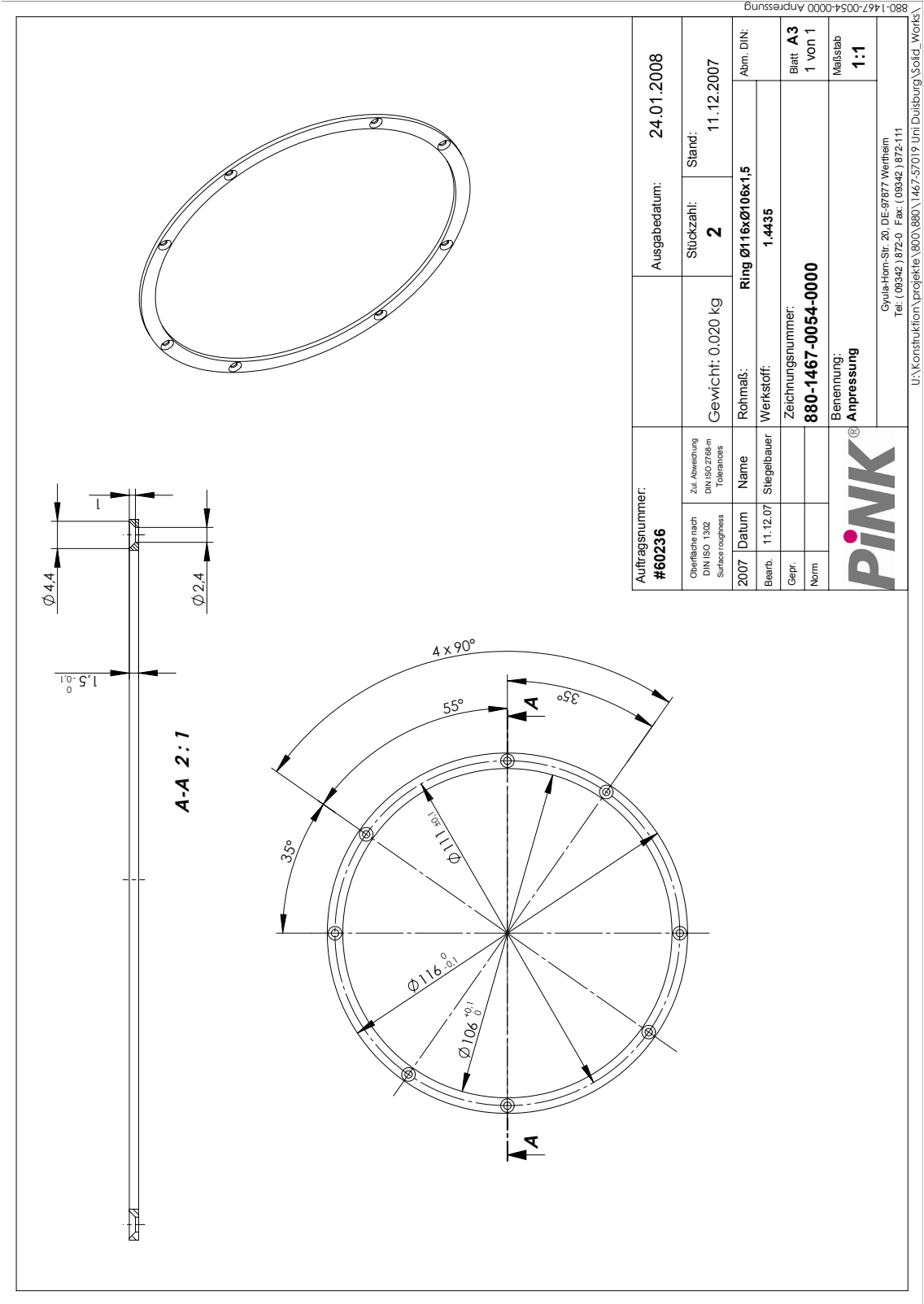


Abbildung 8.30: Dargestellt ist der Anpressring, mit dem die Graphitdichtungen (Abbildung 8.28 und 8.29) in der Graphittopfaufnahme und im Verbindungsflansch befestigt werden.

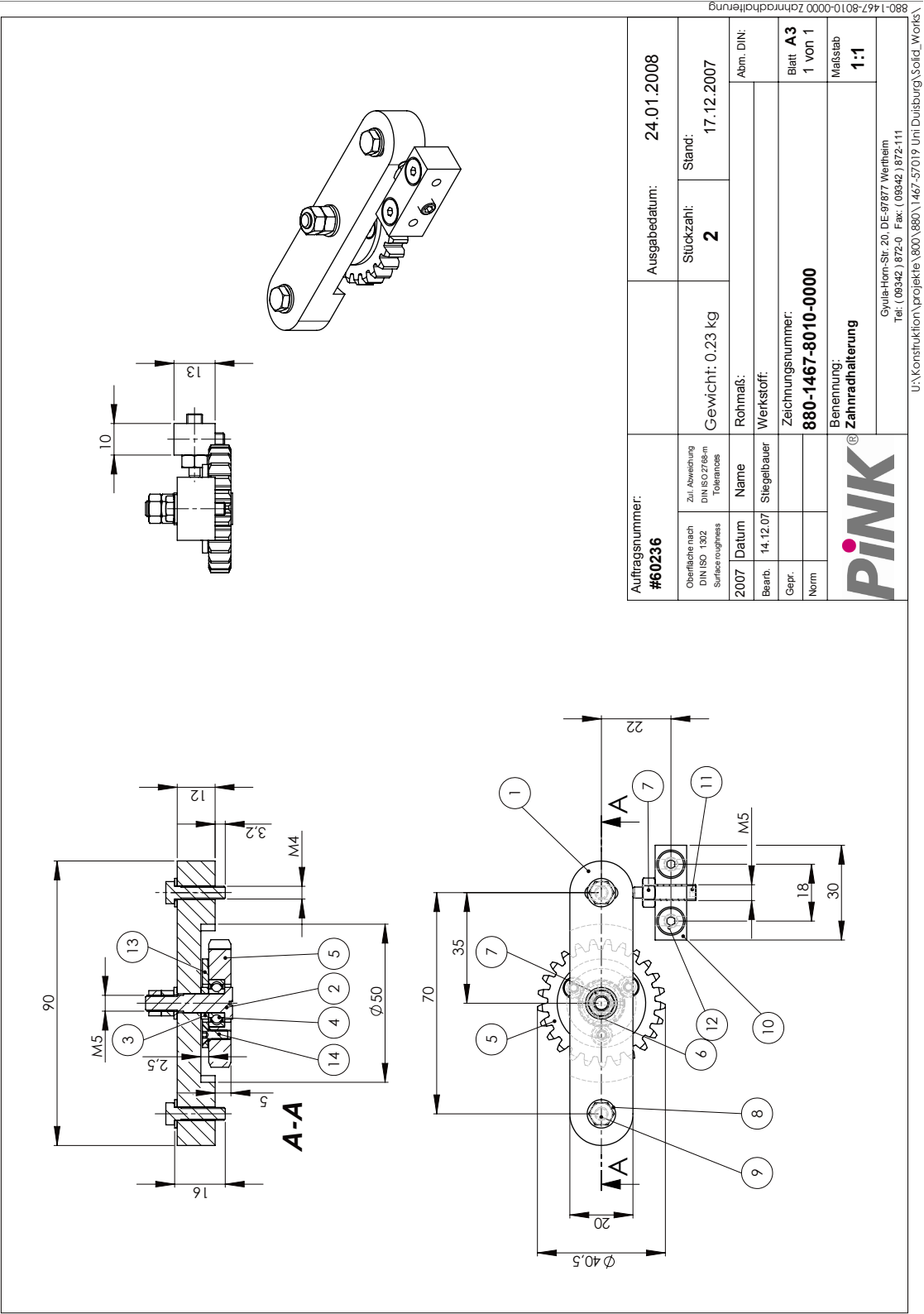


Abbildung 8.31: Dargestellt ist die zusammengesetzte Zahnradhalterung, die die anfängliche Rotationsenergie des Schrittmotors aufnimmt.

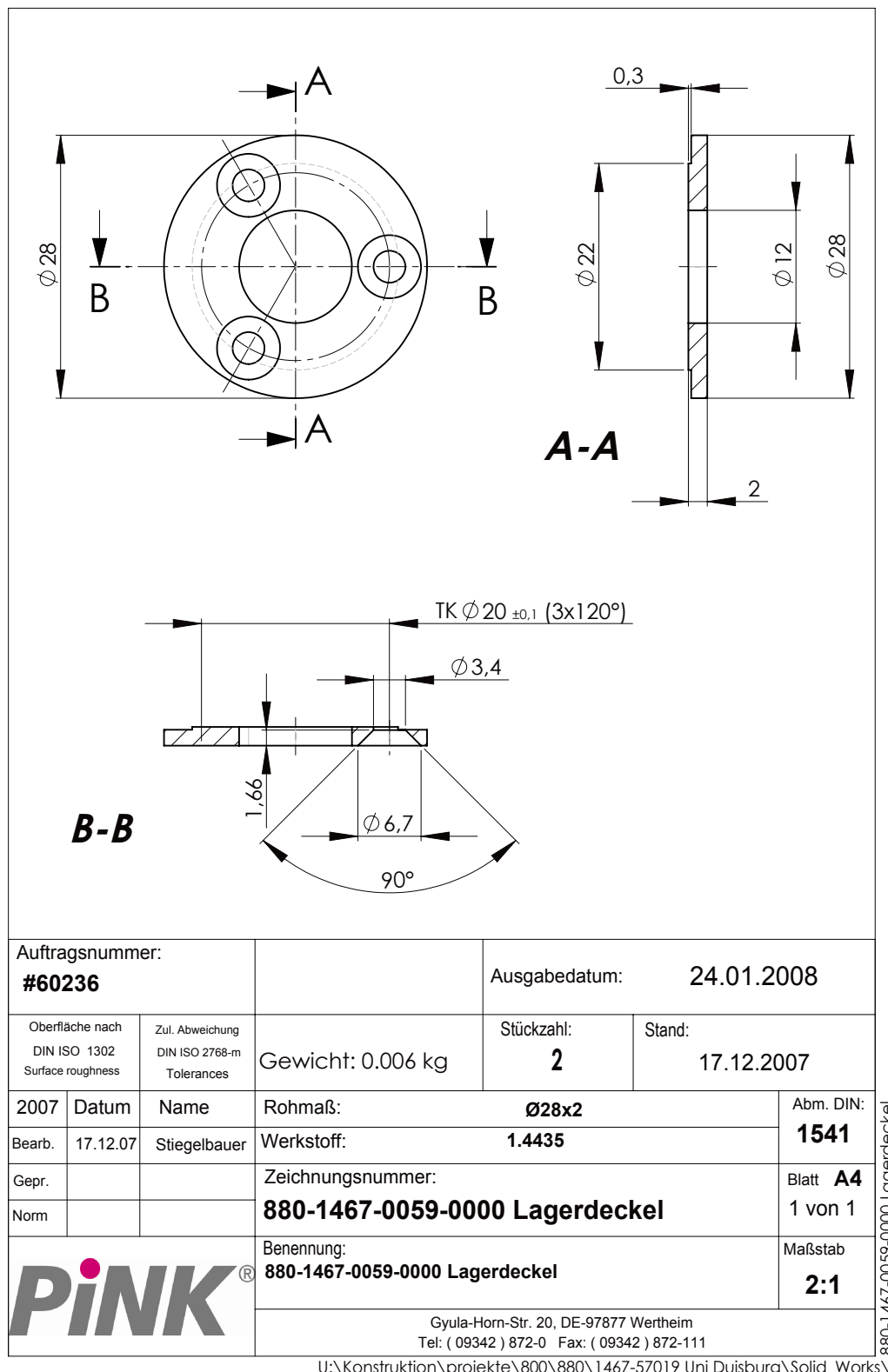


Abbildung 8.32: Lagerdeckel der Zahnradhalterung aus Abbildung 8.31.

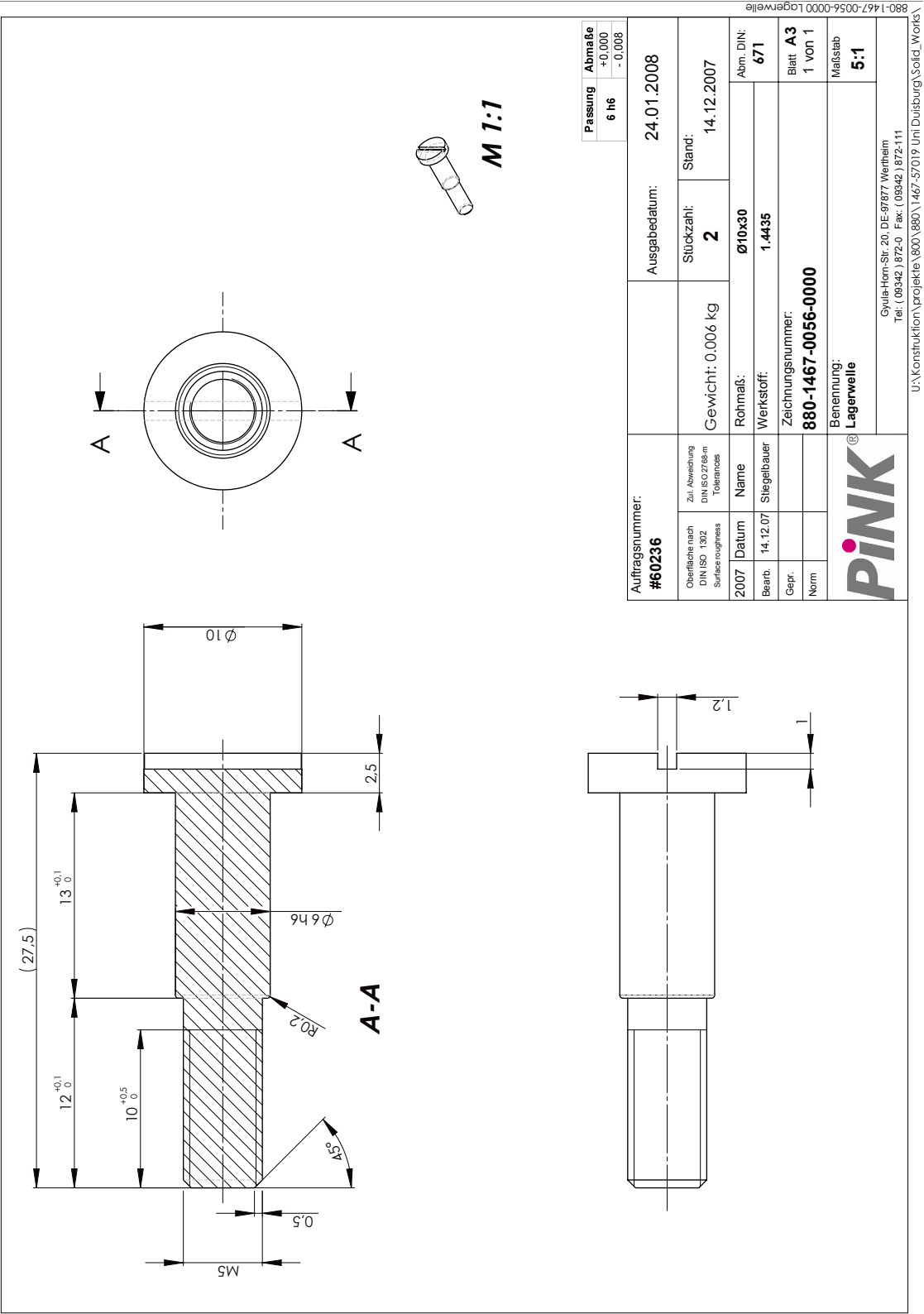


Abbildung 8.33: Dargestellt ist die Lagerwelle, die das Zahnrad aus Abbildung 8.31 aufnimmt.

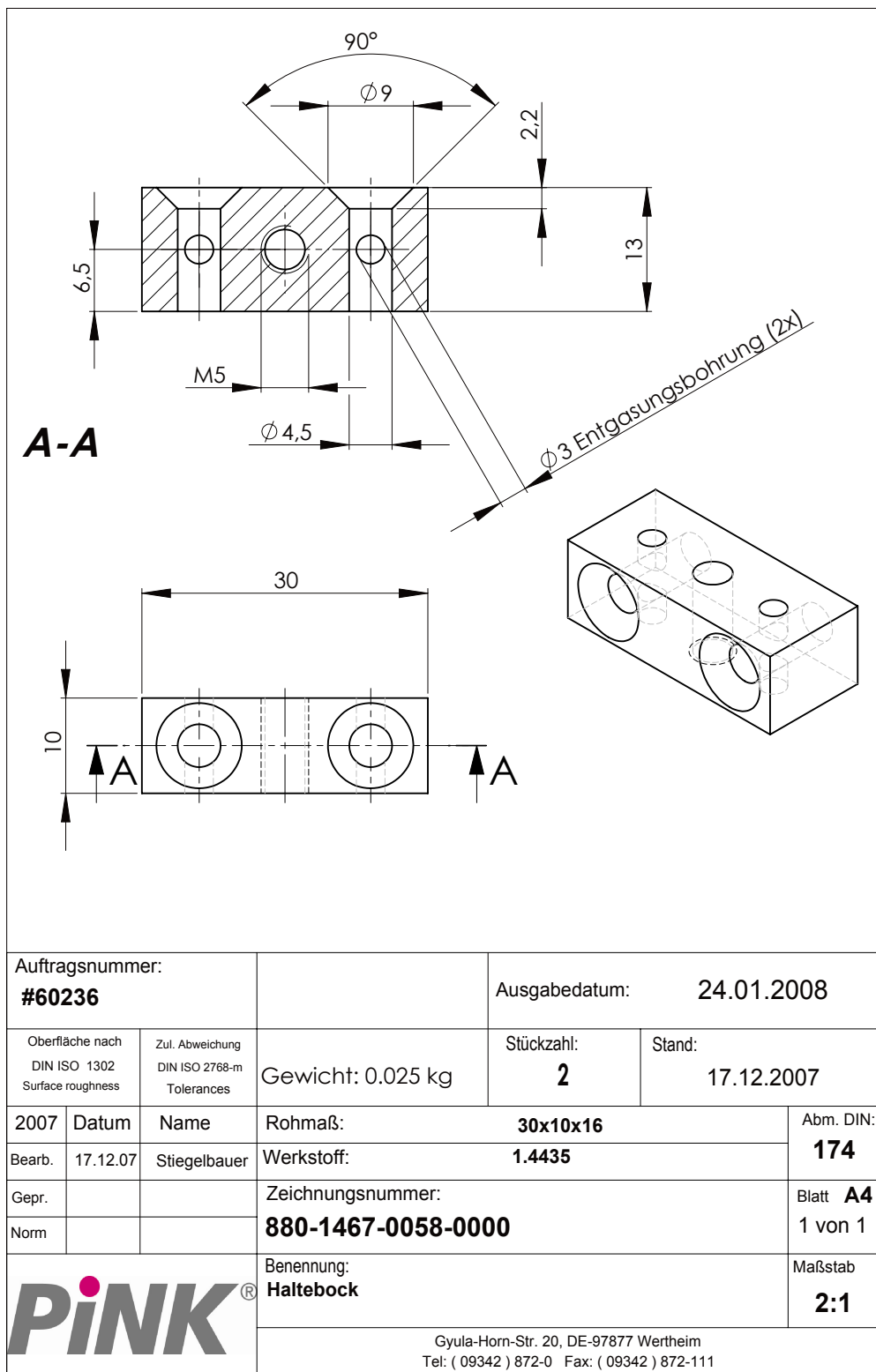
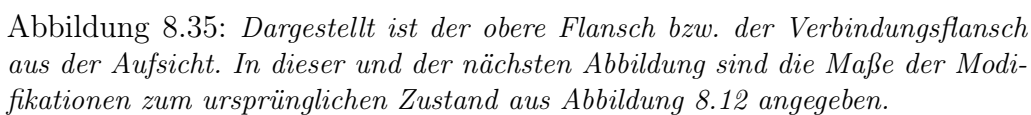


Abbildung 8.34: Halteblock der Zahnradhalterung aus Abbildung 8.31.



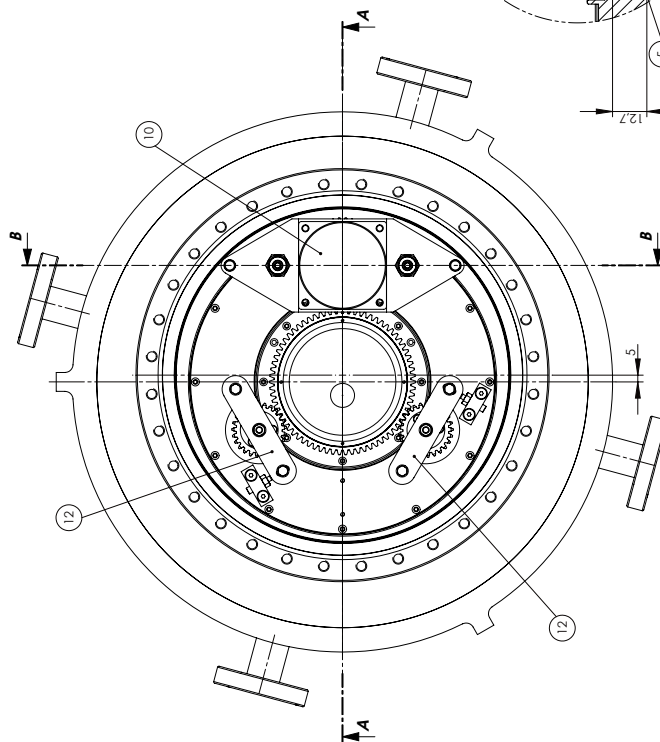
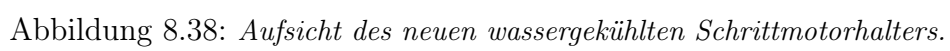


Abbildung 8.37: Dargestellt ist der komplett zusammengesetzte Verbindungsflansch. In der Aufsicht, im Schnitt A-A und B-B sowie in der seitlichen Ansicht.



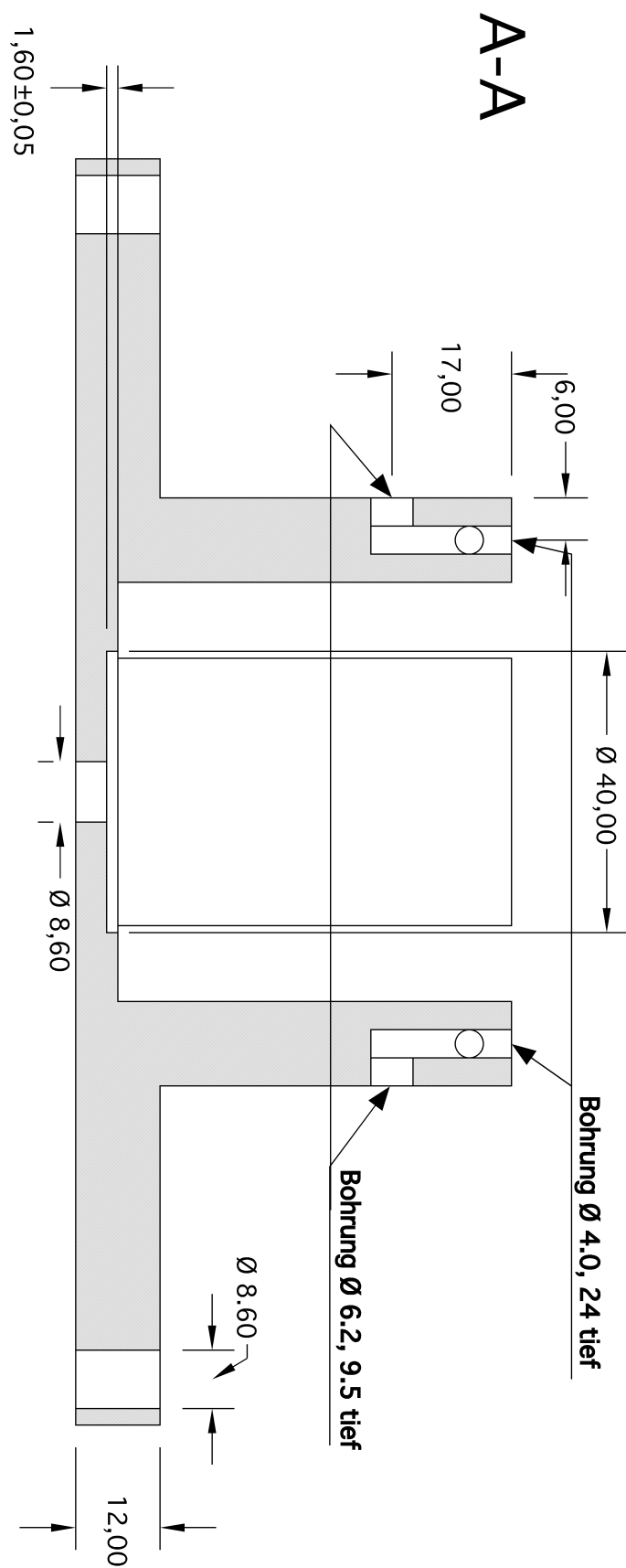


Abbildung 8.39: Schnittebene A-A des in Abbildung 8.38 gezeigten Schrittmotorhalters.

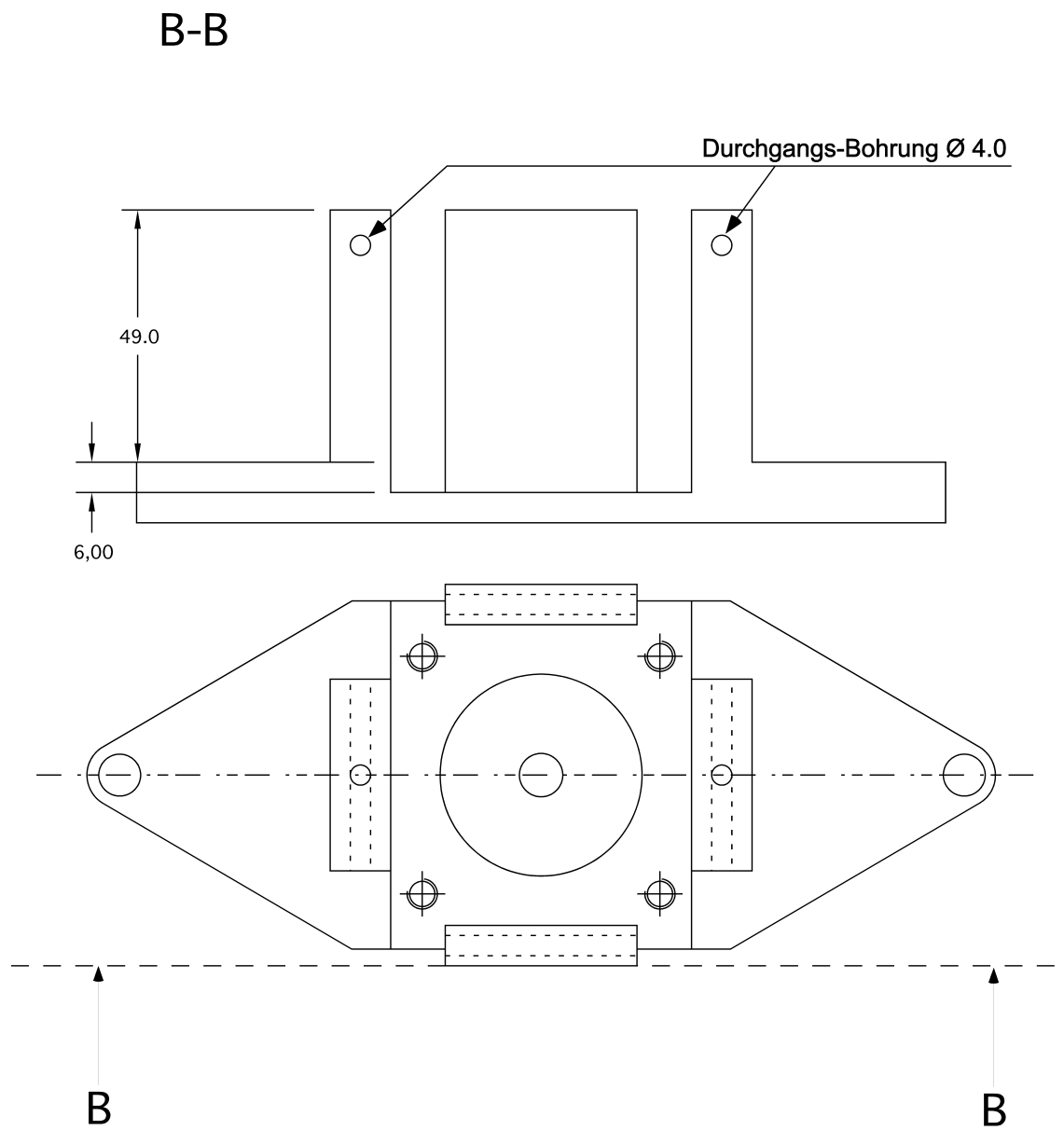


Abbildung 8.40: Unten ist die Aufsicht des Schrittmotorhalters und oben die Sicht aus B-B gezeigt.

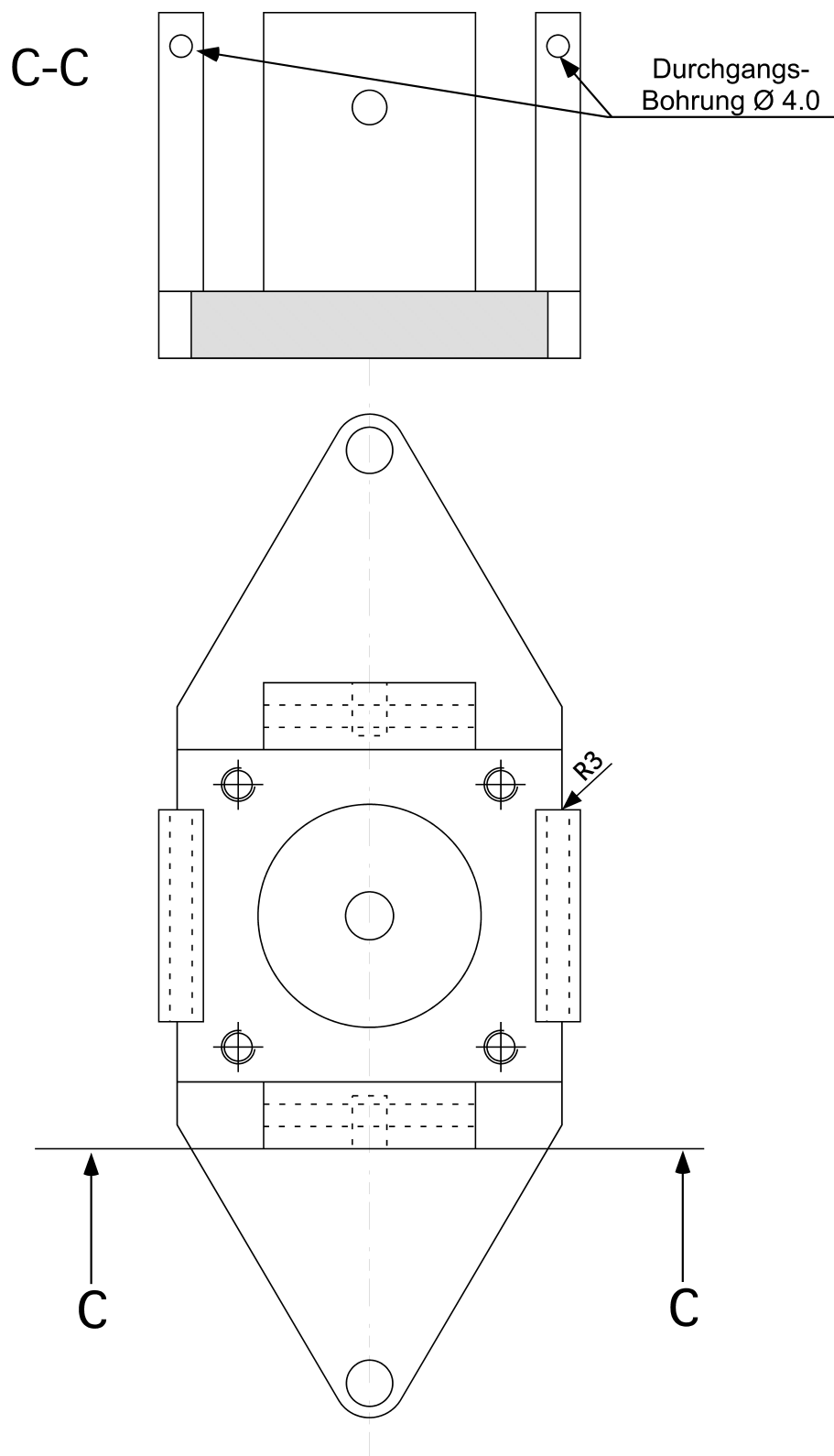


Abbildung 8.41: Unten ist die Aufsicht des Schrittmotorhalters und oben die Sicht aus C-C gezeigt.

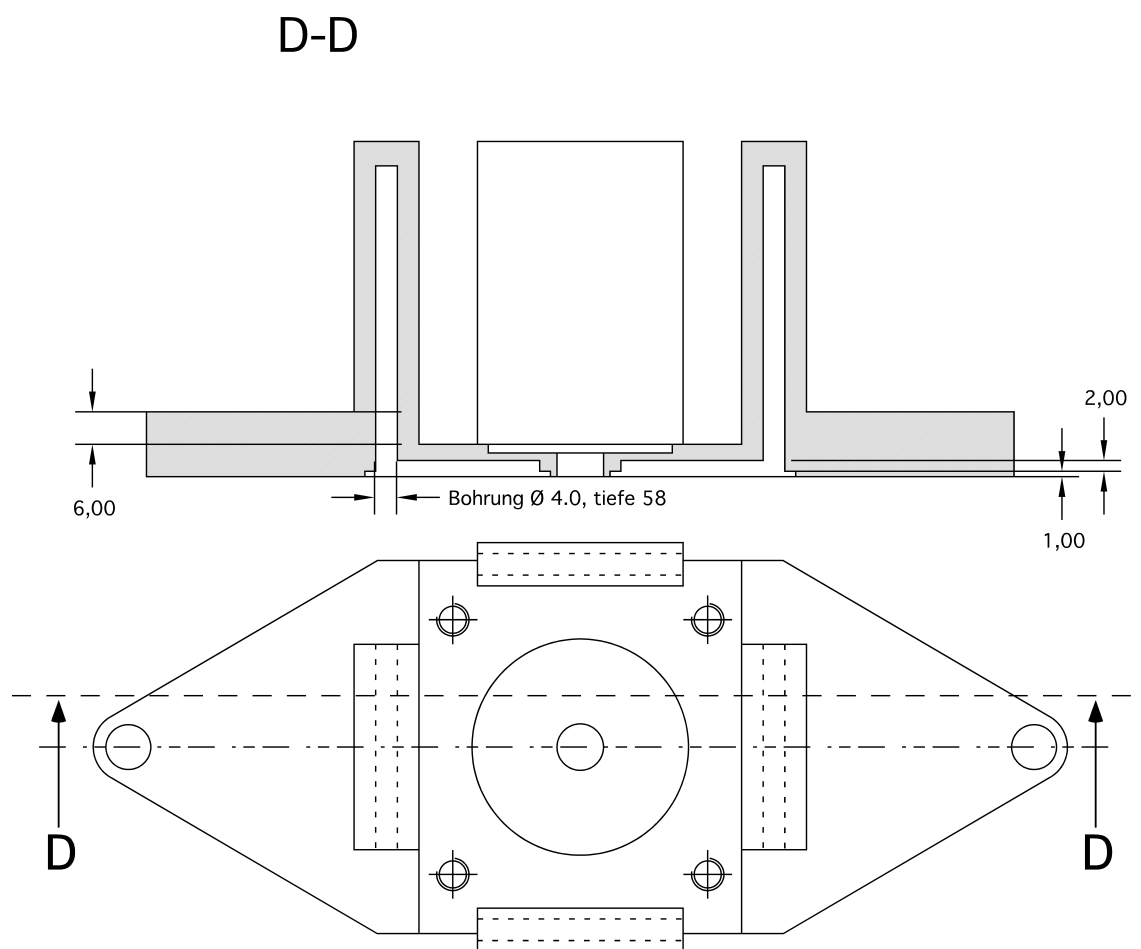


Abbildung 8.42: Unten ist die Aufsicht des Schrittmotorhalters und oben der Schnitt D-D gezeigt.

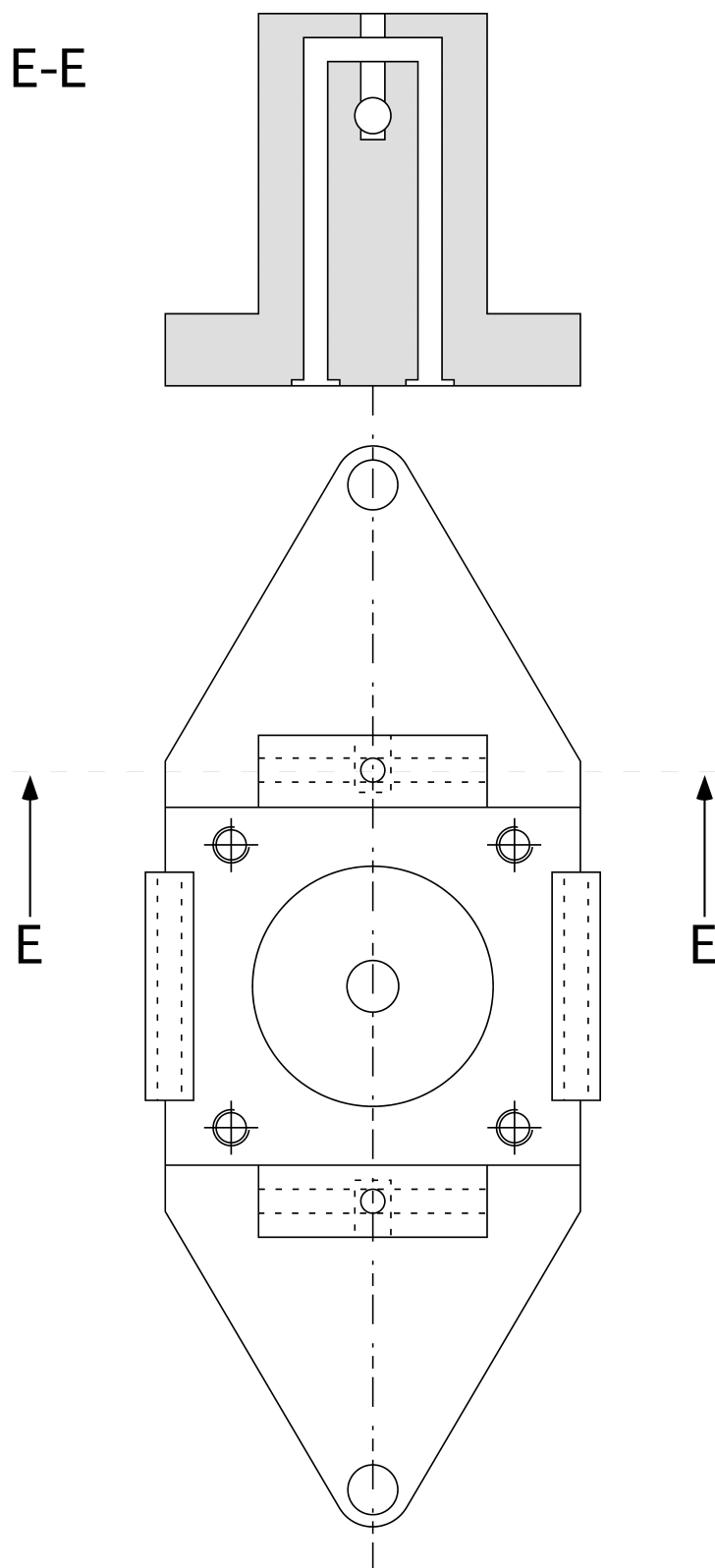


Abbildung 8.43: Unten ist die Aufsicht des Schrittmotorhalters und oben der Schnitt E-E gezeigt.

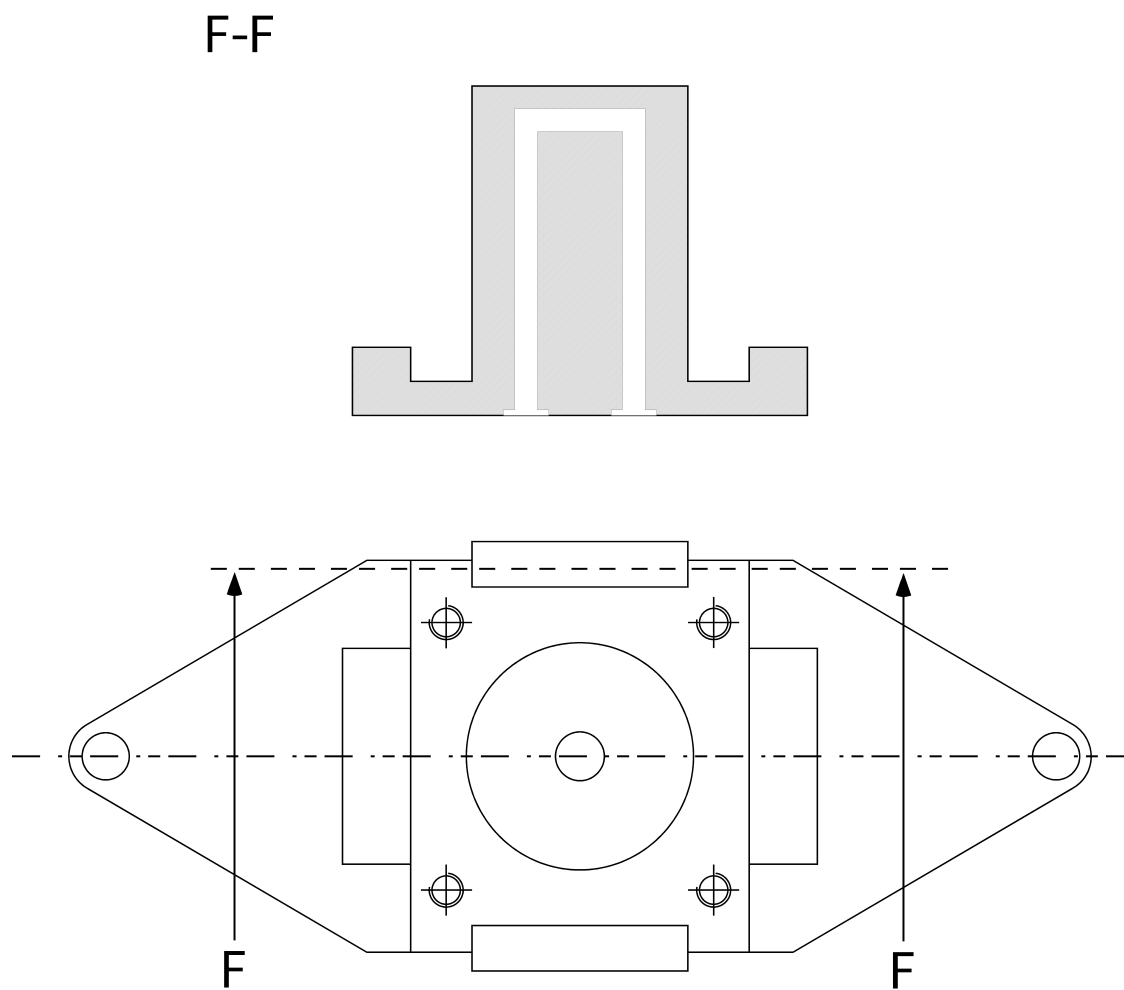


Abbildung 8.44: Unten ist die Aufsicht des Schrittmotorhalters und oben der Schnitt F-F gezeigt, in dem der Kühlkanal zu sehen ist.

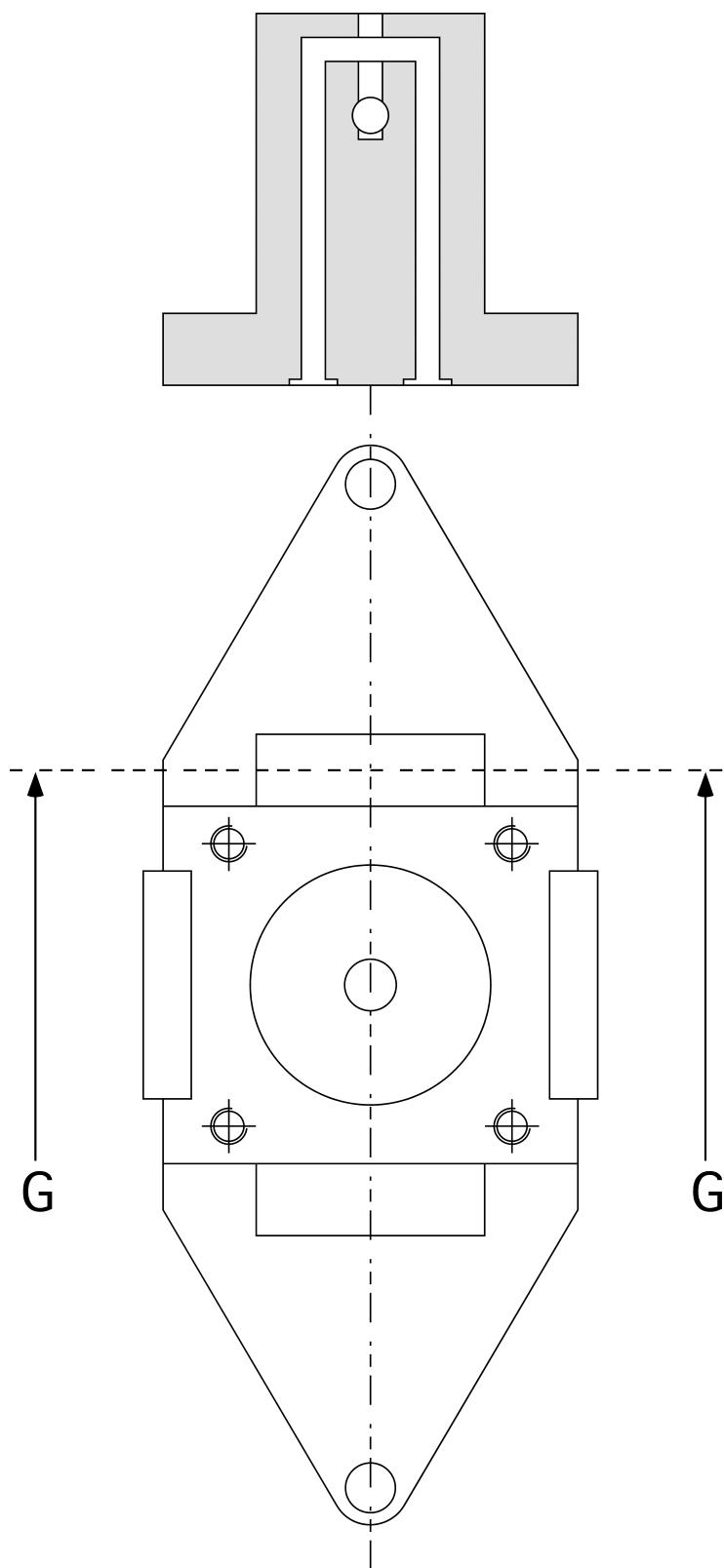


Abbildung 8.45: Unten ist die Aufsicht des Schrittmotorhalters und oben der Schnitt G-G gezeigt, in dem der Kühlkanal zu sehen ist.

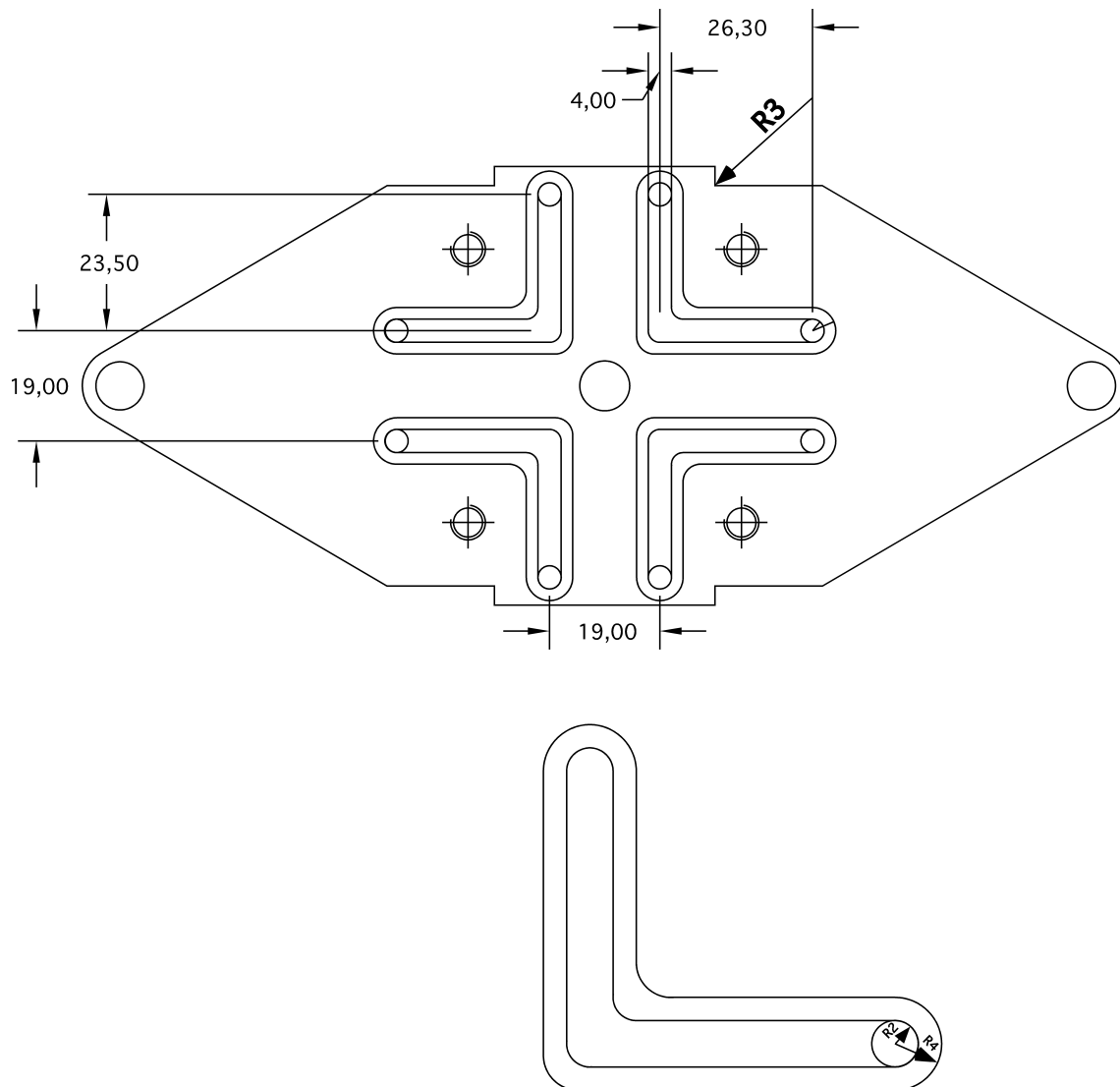


Abbildung 8.46: Oben ist die Ansicht des Schrittmotorhalters von unten gezeigt, zu sehen sind die Verbindungswege der Kühlkanäle. Unten ist zur besseren Ansicht ein Verbindungsweg vergrößert dargestellt.

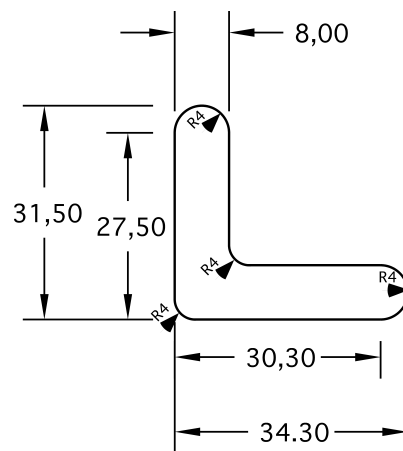


Abbildung 8.47: Hier ist das Element gezeigt womit die Verbindungswege aus Abbildung 8.46 verschlossen (verschweißt) werden.

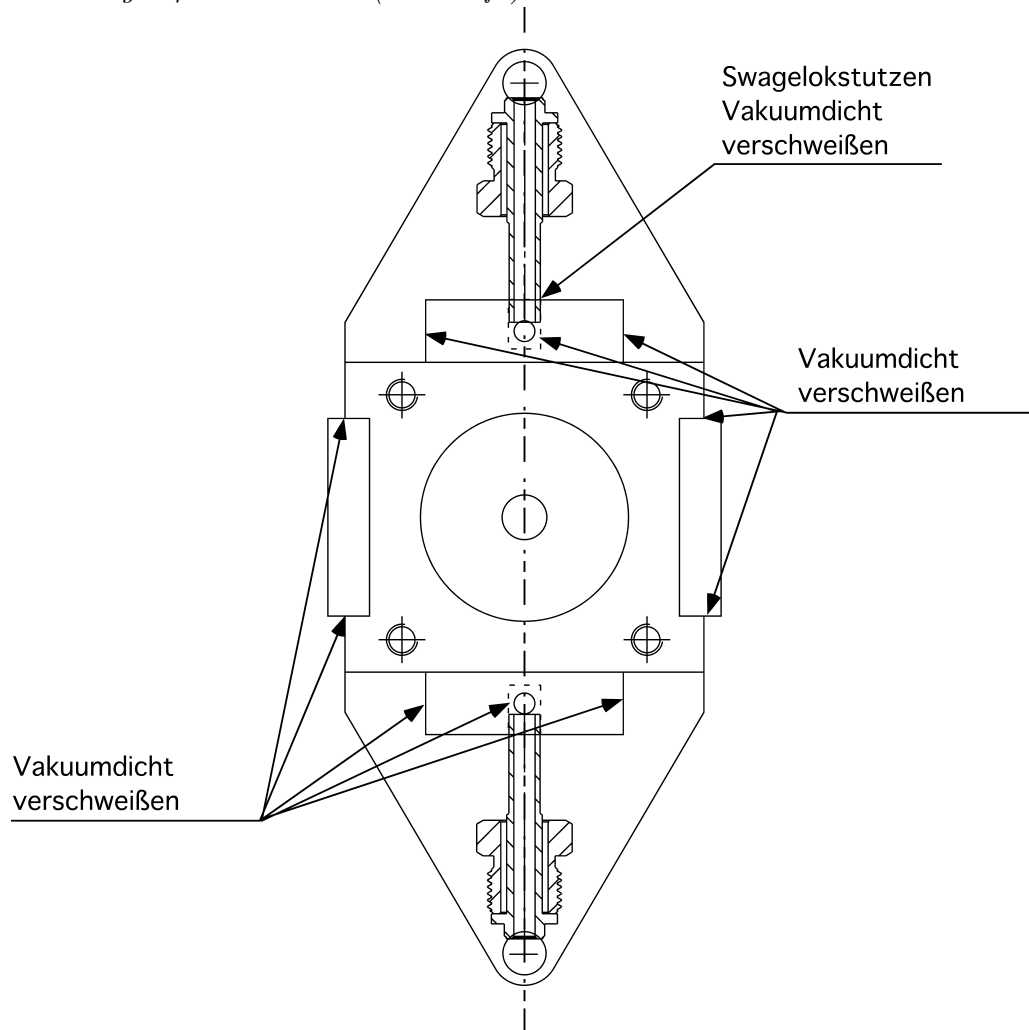


Abbildung 8.48: Hier sind die letzten Schweißarbeiten gezeigt, durch die der Schrittmotorhalter sowohl Vakuumtauglich als auch wassergekühlt wurde.

Literaturverzeichnis

- [1] R. F. Davis, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 11**, 829 (1993).
- [2] <http://www.cree.com>.
- [3] <http://www.pfeiffer-vacuum.de>.
- [4] O. Kordina, C. Hallin, A. Ellison, A. S. Bakin, I. G. Ivanov, A. Henry, R. Yakimova, M. Touminen, A. Vehanen, E. Janzén, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1456 (1996).
- [5] <http://www.norstel.com>.
- [6] A. Ellison, B. Magnusson, B. Sundqvist, G. Pozina, J. P. Bergman, E. Janzén, A. Vehanen, *Materials Science Forum Vols.* **457-460**, 9 (2004).
- [7] O. Ruff, *Trans. Electrochem. Soc.* **68**, 87 (1935).
- [8] E. G. Acheson, *Patent No.: 492,767 Feb.* **28** (1893).
- [9] M. A. Fanton, B. E. Weiland, J. M. Redwing, *Journal of Crystal Growth* **310**, 4088 (2008).
- [10] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg Verlag München Wien, 1973 3. erweiterte und verbesserte Auflage.
- [11] T. Kato, N. Oyanagi, H. Yamaguchi, Y. Takano, S. Nishizawa, K. Arai, *Materials Science Forum Vols.* **338-342**, 457 (2000).
- [12] H. Yamaguchi, S. Nishizawa, T. Kato, N. Oyanagi, W. Bahng, S. Yoshida, K. Arai, Y. Machitani, T. Kikuchi, *Review of Scientific Instruments* **71**, 2829 (2000).
- [13] T. Kato, N. Oyanagi, H. Yamaguchi, S. Nishizawa, M. N. Khan, Y. Kitou, K. Arai, *Journal of Crystal Growth* **222**, 579 (2001).
- [14] S.-I. Nishizawa, T. Kato, Y. Kitou, N. Oyanagi, F. Hirose, H. Yamaguchi, W. Bahng, K. Arai, *Materials Science Forum Vols.* **457-460**, 29 (2004).
- [15] M. Willander, M. Friesel, Q. Wahab, B. Straumal, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **17**, 1 (2006).

- [16] S. B. Bayne, B. N. Pushpakaran, *Journal of Electrical Engineering & Electronic Technology* **2012**.
- [17] J. Millán, P. Godignon, A. Pérez-Tomás, *Automatika* **53**, 107 (2012).
- [18] E. O. Johnson, Physical limitations on frequency and power parameters of transistors *RCA Rev.*, 163 (1965).
- [19] R. W. Keyes, Figure of Merit for Semiconductors for High-Speed Switches *Proc. IEEE*, 225 (1972).
- [20] B. J. Baglia, *Journal of Applied Physics* **53** 1759 (1982).
- [21] M. Wolf, *Physik in unserer Zeit* **12**. Jahrg. 1981 / Nr. 3.
- [22] P. J. Wellmann, M. Bickermann, D. Hofmann, L. Kadinski, M. Selder, T. L. Straubinger, A. Winnacker, *Journal of Crystal Growth* **216**, 263 (2000).
- [23] Bergmann-Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Mechanik·Akustik·Wärme, Band 1*, Walter de Gruyter, Berlin · New York (1990) 10., bearbeitete und erweiterte Auflage.
- [24] J. Czochralski, *Z. phys. Chemie* **92**, 219 (1918).
- [25] J. M. Harris, H. C. Gatos, A. F. Witt, *J. Electrochem. Soc.* **118**, 335 (1971).
- [26] J. M. Harris, H. C. Gatos, A. F. Witt, *J. Electrochem. Soc.* **118**, 338 (1971).
- [27] Nishino, J. A. Powell, H. A. Will, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 460 (1983).
- [28] D. Chaussende, P. J. Wellmann, M. Pons, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 6150 (2007).
- [29] H. Matsunami, *Physica B* **185**, 65 (1993).
- [30] H. Matsunami, T. Kimoto, *Materials Science and Engineering R* **20**, 125 (1997).
- [31] A. Itoh, H. Matsunami, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **22**, 111 (1997).
- [32] J. A. Cooper, A. Agarwal, *Proc. IEEE*. **90**, 956 (2002).
- [33] H. Matsunami, *Japanese Journal of Applied Physics* **43**, 6835 (2004).
- [34] H. Pedersen, Dissertation No. 1225, Linköping University, 2008.
- [35] H. Pedersen, S. Leone, O. Kordina, A. Henry, S. Nishizawa, Y. Koshka, E. Janzén, *Chem. Rev.* **112**, 2434 (2012).

- [36] A. Ellison, J. Zhang, A. Henry, E. Janzén, *Journal of Crystal Growth* **236**, 225 (2002).
- [37] M. Ito, L. Storasta, H. Tsuchida, *Appl. Phys. Express* **1** (2008) 015001.
- [38] S. Leone, F. C. Beyer, H. Pedersen, O. Kordina, A. Henry, E. Janzén, *Crystal Growth & Design* **10**, (2010).
- [39] Ö. Danielsson, A. Henry, E. Janzén, *Journal of Crystal Growth* **243**, 170 (2002).
- [40] S. A. Kukushkin, A. V. Osipov, *Physics of the Solid State* **50**, 1238 (2008).
- [41] S. A. Kukushkin, A. V. Osipov, *Journal of Applied Physics* **113**, 024909 (2013).
- [42] S. A. Kukushkin, A. V. Osipov, *Semiconductors* **47**, 1551 (2013).
- [43] S. A. Kukushkin, A. V. Osipov, N. A. Feoktistov *Physics of the Solid State* **56**, 1507 (2014).
- [44] S. A. Kukushkin, A. V. Lukyanov, A. V. Osipov, N. A. Feoktistov *Technical Physics Letters* **40**, 36 (2014).
- [45] M. Winterer *Nanocrystalline Ceramics - Synthesis and Structure*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2002.
- [46] S. Friedlander, *Fundamentals of Aerosol Dynamics*, 2nd Edition, Oxford University Press, 2000.
- [47] Winnacker-Küchler, *Chemische Technik Prozesse und Produkte*, Wiley-VCH, Kap. 9: Nanomaterialien und Nanotechnologie, 2004.
- [48] I.-K. Lee, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2005.
- [49] S. Klein, Chemische Gasphasensynthese und Charakterisierung von nanokristallinem SiC-Pulver, VDI, 1999.
- [50] P. J. Wellmann, Z. Herro, M. Selder, F. Durst, R. Püsche, M. Hundhausen, L. Ley, A. Winnacker, *Materials Science Forum Vols. 433-436*, 9 (2003).
- [51] Bergmann · Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Festkörper, Band 6*, Walter de Gruyter, Berlin · New York 2005 2. Aufl.
- [52] S. E. Saddow, A. Agarwal, *Advances in Silicon Carbide Processing and Applications*, 2004.
- [53] E. Hering, R. Martin, M. Stroher, *Physikalisch-technisches Taschenbuch*, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1994.

- [54] J. Schneider, K. Meier, *Point Defects in Silicon Carbide Physica B* **185**, 199 (1993).
- [55] W. Hartung, Herstellung und Charakterisierung von dotierten Siliziumkarbidpulvern für hochohmige Substratkeramiken, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2000.
- [56] K. A. Meier, Beitrag zur Charakterisierung von metastabilen Ionen in der Massenspektrometrie, Dissertation, Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, 1973.
- [57] W. Si, M. Dudley, R. Glass, V. Tsvetkov, C. H. Carter, Jr., *Materials Science Forum Vols. 264-268*, 429 (1998).
- [58] W. Demtröder, H. -J. Foth, *Phys. Bl.* **43**, Nr. 4 (1987).
- [59] K. H. Meiwes, H. O. Lutz, *Phys. Bl.* **47**, Nr. 4 (1991).
- [60] A. Kantrowitz, J. Grey *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 328 (1951).
- [61] G. B. Kistiakowsky, William P. Slichter *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 333 (1951).
- [62] E. W. Becker, K. Bier *Z. Naturforsch.* **9a**, 975 (1954).
- [63] F. B. Dunning, Randall G. Hulet, *Atomic, Molecular, and Optical Physics: Atoms and Molecules*, **29B** Academic Press, New York 1996.
- [64] P. P. Wegener, *Molecular Beams and Low Density Gasdynamics*, Marcel Dekker, INC. New York 1974.
- [65] Bergmann · Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten, Band 5*, Walter de Gruyter, Berlin · New York 2006 2., überarbeitete Aufl.
- [66] K. Bier, O.-F. Hagena · Schaefer, *Sonderdruck aus Zeitschrift für angewandte Physik*, 14. Band, 11. Heft, 1962, S. 658-664, Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg.
- [67] P. J. Wellmann, *Sublimations-Kristallzüchtung von Siliziumkarbid*, Shaker Verlag, Aachen 2001.
- [68] W. L. Hsu, D. M. Tung, *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. **63** (1992).
- [69] J. Drowart, G. D. Maria, M. G. Inghram, *The Journal of Chemical Physics* **29**, 1015 (1958).

- [70] M. A. Capano, *J. Appl. Phys.* **78**, (7) 1995.
- [71] F. Huisken, B. Kohn, R. Alexandrescu, S. Cojocaru, A. Crunteanu, G. Ledoux, C. Reynaud, *Journal of Nanoparticle Research* **1**, 293 (1999).
- [72] U. Boesl, R. Zimmermann, H. Nagel *Analytiker-Taschenbuch*, Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg [u.a.] S. 163-213 (1998).
- [73] R. C. Glass, D. N. Henshall, V. F. Tsvetkov, C. H. Carter, *MRS Bulletin*, Vol.**22**, 30 (1997).
- [74] V.F. Tsvetkov, S.T. Allen, H.S. Kong, C.H. Carter, Jr., *Inst. Phys. Conf. No.* **142**, 17 (1996).
- [75] H. Kleykamp, G. Schumacher, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 799 (1993).
- [76] R. T. Yakimova and A. A. Kalnin, *phys. stat. sol. (a)* **32**, 297 (1975).
- [77] K. Byrappa, T. Ohachi, *Crystal Growth Technology*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York **2004** 1. Auflage.
- [78] <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM>.
- [79] K. Fuke, K. Tsukamoto, F. Misaizu, M. Sanekata, *J. Chem. Phys.* **99**, 10 (1993).
- [80] M. Pellarin, C. Ray, J. Lermé, J. L. Vialle, M. Broyer, X. Blase, P. Kéghélian, P. Mélinon, A. Perez, *J. Chem. Phys.* **110**, 14 (1999).
- [81] K. L. Choy, *Progress in Materials Science* **48**, 57 (2003).
- [82] J. Heindl, Aspekte der SiC-Technologie: Micropipes und Implantationsdefekte, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg, **1998**.
- [83] S. Seitz, Charakterisierung von Defekten in SiC-Kristallen mit einem 3-Achsen-Diffraktometer für hohe Röntgen-Energien, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg, **2005**.
- [84] G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, M. Dudley (Eds.), *Crystal Growth*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York **2010**, 1. Auflage.
- [85] W. Kleber, H.-J. Bausch, Bohm, J. *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik GmbH Berlin **1998**, 18. Auflage.
- [86] M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, M. S. Shur, *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*, JOHN WILEY & SONS, INC. **2001**.

- [87] D. Schröder, *Leistungselektronische Bauelemente*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York **2006**, 2. Auflage.
- [88] R. Sauer *Halbleiterphysik*, Oldenbourg Verlag München, **2009**.
- [89] Ch. Weißmantel, C. Hamann, *Grundlagen der Festkörperphysik*, Johann Ambrosius Barth Verlag Heidelberg Leipzig, **1995**, 4., bearb. Aufl.
- [90] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg Verlag München Wien, **1993**, 10., verbesserte Auflage.
- [91] W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955).
- [92] <http://www.goodfellow.com/G/Kohlenstoff.html>.
- [93] R. A. Fischer *Chemie in unserer Zeit* **29. Jahrg. 1995 / Nr. 3** VCH Verlagsgesellschaft mbH, 69469 Weinheim, 1995.
- [94] M. Müller, Lösungszüchtung von Siliziumkarbid , Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg, **1999**.
- [95] G. R. Fisher, P. Barnes, *Phil. Mag. B* **61**, 217 (1990).
- [96] S. M. Bishop, C. L. Reynolds Jr., Z. Liliental-Weber, Y. Uprety, C. W. Ebert, F. A. Stevie, J. -S. Park, R. F. Davis, *Journal of Crystal Growth* **311**, 72 (2008).
- [97] S. Nigam, H. J. Chung, A. Y. Polyakov, M. A. Fanton, B. E. Weiland, D. W. Snyder, M. Skowronski, *Journal of Crystal Growth* **284**, 112 (2005).
- [98] N. G. Wright, A. B. Horsfall, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 6345 (2007).
- [99] J. A. Lely, *Ber. Dt. Keram. Ges.*, **32**, 229 (1955).
- [100] K. Semmelroth, N. Schulze, G. Pensl, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 1597 (2004).
- [101] E. L. Patrick, *Rev. Sci. Instrum.* **77** 043301 (2006).
- [102] H. J. Chung, A. Y. Polyakov, S. W. Huh, S. Nigam, M. Skowronski, M. A. Fanton, B. E. Weiland, D. W. Snyder, *Journal of Applied Physics* **97** 084913 (2005).
- [103] S. K. Lilov, Yu. M. Tairov, V. F. Tsvetkov, *Journal of Crystal Growth* **46**, 269 (1979).
- [104] Yu. M. Tairov, V. F. Tsvetkov, *Journal of Crystal Growth* **52**, 146 (1981).
- [105] Yu. M. Tairov, V. F. Tsvetkov, *Journal of Crystal Growth* **43**, 209 (1978).

- [106] Yu. M. Tairov, *Materials Science and Engineering* **B29**, 83 (1995).
- [107] A. Ellison, B. Magnusson, N. T. Son, L. Storasta, E. Janzén, *Materials Science Forum Vols. Vols. 433-436*, 33 (2003).
- [108] R. W. Schmude, Jr., K. A. Gingerich *J. of Phys. Chem. A* **101**, 2610 (1997).
- [109] K. C. Kim, K. S. Nahm, Y. B. Hahn, Y. S. Lee, H.-S. Byun, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 2000.
- [110] W. J. Wedenejew, L. W. Gurwitsch, W. H. Kondratjew, W. A. Medwedew, E. L. Frankewitsch *Energien chemischer Bindungen, Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, **1971**.
- [111] U. Boesl, H. J. Neusser E. W. Schlag *Chemical Physics* **55**, 193 (1981).
- [112] B. A. Mamyrin , V. I. Karataev, D. V. Shmikk , V. A. Zagulin, *Sov. Phys-JETP* **37**, 45 (1973).
- [113] D. R. Miller, Free Jet Sources, in G. Scoles, ed., *Atomic and Molecular Beam Methods*, chapter 2, Oxford University Press, New York (1988), 14-53.
- [114] NIST: National Institute of Standards and Technology
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C108883>.
- [115] J. R. De Laeter, J. K. Böhlke, P. De Bièvre, H. Hidaka, H. S. Peiser, K. J. R. Rosman, P. D. P. Taylor *Pure Appl. Chem.* **75** 683 (2003).
- [116] J. H. Gross *Mass Spectrometry, A Textbook*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg **2011**, 2nd Edition.
- [117] T. D. Märk *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, **45**, 125 (1982).
- [118] J. R. Heath, Y. Liu, S. C. O'Brien, Q.-L. Zhang, R. F. Curl, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **83**, 5520 (1985).
- [119] L. A. Bloomfield, R. R. Freeman, W. L. Brown, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 2246 (1985).
- [120] <http://www.sglgroup.com/cms/international/home/index.html?>
- [121] H. Sadowski, R. Helbig, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3556 (1998).
- [122] A. Elhaddad, Dissertation, Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Universität Duisburg-Essen, **2010**.
- [123] M. Weidner, Dissertation, Den naturwissenschaftlichen Fakultäten, Universität Erlangen-Nürnberg, (2005)

Publikationsliste

Referierte Zeitschriften:

- [1] T. Bierkandt, T. Kasper, E. Akyildiz, A. Lucassen, P. Oßwald, M. Köhler, P. Hemberger, Flame structure of a low-pressure, laminar premixed and lightly sooting acetylene flame and the effect of ethanol addition, *Proceedings of the Combustion Institute* 35 (2015), DOI: 10.1016/j.proci.2014.05.151.
- [2] D. Felsmann, K. Moshhammer, J. Krüger, A. Lackner, A. Brockhinke, T. Kasper, T. Bierkandt, E. Akyildiz, N. Hansen, A. Lucassen, P. Oßwald, M. Köhler, G.A. Garcia, L. Nahon, P. Hemberger, A. Bodi, T. Gerber, K. Kohse-Höinghaus, Electron ionization, photoionization and photoelectron/photoion coincidence spectroscopy in mass-spectrometric investigations of a low-pressure ethylene/oxygen flame, *Proceedings of the Combustion Institute* 35 (2015), DOI: 10.1016/j.proci.2014.05.094.
- [3] P. Oßwald, P. Hemberger, T. Bierkandt, E. Akyildiz, M. Köhler, A. Bodi, T. Gerber, T. Kasper, In situ flame chemistry tracing by imaging photoelectron photoion coincidence spectroscopy, *Review of Scientific Instruments* 85 (2014), 025101.

Poster-/Konferenzbeiträge:

- [4] T. Bierkandt, D. A. Knyazkov, E. Akyildiz, T. Kasper, The effect of ethanol addition on polyaromatic hydrocarbon formation investigated through detection of naturally occurring ions in flames, 35. International Symposium on Combustion, San Francisco, USA (2014).
- [5] M. Köhler, P. Oßwald, M. Fischer, P. Hemberger, T. Bierkandt, E. Akyildiz, T. Kasper, U. Riedel, Experimental combustion study of large linear and branched hydrocarbons using novel molecular beam mass spectrometry techniques, 35. International Symposium on Combustion, San Francisco, USA (2014).
- [6] E. Akyildiz, T. Bierkandt, T. Kasper, Detection of naturally occurring flame ions using a high-temperature atmospheric pressure interface coupled to ToF mass spectrometer, *European Combustion Meeting 2013*, Lund, Sweden (2013).
- [7] T. Bierkandt, E. Akyildiz, T. Kasper, S. Kaesdorf, I. Orfanopoulos, D. Papanastasiou, Detection of naturally occurring flame ions using a high-temperature atmospheric pressure interface, *American Society of Mass Spectrometry Conference*, Minneapolis, Mn, USA (2013).

- [8] E. Akyildiz, C. Notthoff, T. Kasper, B. Atakan, M. Winterer, Online time-of-flight mass spectrometry for process characterization of silicon-carbide growth in a high temperature chemical vapor deposition reactor, 34. International Symposium on Combustion, Warschau, Polen (2012).
- [9] E. Akyildiz, C. Notthoff, T. Kasper, B. Atakan, M. Winterer, Online time-of-flight mass spectrometry for process characterization of silicon-carbide growth in a high temperature chemical vapor deposition reactor, 34. International Symposium on Combustion, Warschau, Polen (2012).
- [10] E. Akyildiz, H. Piest, M. Winterer, In-Situ Time-of-Flight Mass Spectrometry of High Temperature Chemical Vapour Deposition of Silicon Carbide, 2nd International Workshop on Semiconducting Nanoparticles, December Duisburg, Germany (2008).
- [11] R. Djenadic, S. R. Chowdhury, M. Spasova, A. Gondorf, E. Akyildiz, M. Winterer (2007). Influence of the Time-Temperatur-Profile on Powder Characteristics of Nanocrystalline Anatase TiO_2 produced by Chemical Vapor Synthesis. MRS Proceedings, 1056, 1056-HH08-07 doi:10.1557/PROC-1056-HH08-07.

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Danksagung

Viele Personen haben dazu beigetragen, dass diese Dissertation erfolgreich zu Ende geführt werden konnte. An erster Stelle bin ich Herrn Prof. Dr. Markus Winterer für das entgegengebrachte Vertrauen zum Dank verpflichtet, diese vielseitige und herausfordernde Aufgabenstellung unter seiner Anleitung mir überlassen zu haben. Herrn Prof. Dr. Burak Atakan möchte ich für die Übernahme des Korreferates und auch für die uneingeschränkte Nutzung des Labors und der Werkstatt danken, meinem Laborkollegen Dr. Ahmed Elhaddad für das Anfertigen der technischen Zeichnungen unseres HTCVD-Reaktors sowie die Geduld beim gemeinsamen Herantasten an unsere ersten Versuche. Weiterhin gebührt mein Dank meinen Betreuern: Dr. In-Kyum Lee, Dr. Kristof Möller, Dr. Hans Piest und Dr. Christian Notthoff. Ganz besonders bin ich Frau Prof. Dr. Tina Kasper für viele Diskussionen sowie die Durchsicht der Arbeit und für die Weisheit »Nichts ist so einfach, wie es scheint« zu großem Dank verpflichtet. Danke Tina! Ein großer Dank gebührt Herrn Dr. Ulf Bergmann, der sowohl Teile der Arbeit redigierte als auch mit vielen Diskussionen zum Gelingen beitrug. Manfred Richter und Andreas Görnt sei gedankt für die vielseitige Unterstützung im Labor. Unter der Nummer 089/..... leistete Dr. Stefan Kaesdorf Hilfe bei auftretenden Problemen des TOFs. Herr Claus Göllner sorgte für die schnelle und unbürokratische Verlegung des 100-A-Kabels und der Potenzialausgleichsleitung vom Keller bis in das Labor. Prof. Dr. Gerhard Krost und Dipl.-Ing. Rüdiger Reißig suchten nach dem FI-Geist und stellten den Transformator bereit. Herrn Dipl.-Phys. Ing. Ludger Jerig bin ich für viele hilfreiche Tipps dankbar. Die Herren Dr. Abdelkader Nebatti und Dr. Devendraprakesh Gautam unterstützten die Versuche durch ihre Anwesenheit im Labor. Ein weiterer Dank gebührt den Herren der mechanischen Werkstatt, ohne deren gefertigte Teile die Maschine nicht zum Einsatz gekommen wäre: Ulrich Visser, Michael Eisenhut, Frank Marquardt, Volker Reis, Uwe Rettig, Klaus von der Heiden, Klaus Weyers, Klaus Kamerewerd, Harald Landmann und zu guter Letzt der beste und einzige Dreher Günther Nowak. Weiterhin gilt mein Dank den Herren der Elektronikwerkstatt Ingo Kietzmann, Rainer Ullrich und Markus Loretan für die schnelle Lösung bei auftretenden Problemen. Ein weiterer Dank gehört der mechanischen Werkstatt TGM für die schnelle Fertigung der Graphit-Halbzeuge. Den Herren vom Chemikalienlager Thorsten Werner und Wolfgang Gießen danke ich für weit ausgedehnte Öffnungszeiten. Den Herren vom Wachdienst Recai Oztürk, Thorsten Anton und Peter Pionteck bin ich für manch nächtlichen Schabernack dankbar, der die Arbeitsmoral wieder merklich anhub. Dank Frau Elisabeth Taubert von der Poststelle fand mach eilige Bestellung ihren Weg früher ins Labor. Herrn cand. Dr. Franz Josef Giebels danke ich für viele Erklärungen um Probleme der (e,2e) bzw. (γ ,2e) die dafür sorgten, dass wieder

alles ins rechte Licht gerückt wurde. Herrn Dr. Herbert Gollisch danke ich für das Lesen einiger Abschnitte der Arbeit. Frau Dr. Dorothée Dorner sorgte durch ihr unermüdliches Drängen dafür, dass diese Arbeit zu Papier gebracht wurde. Frau Monika Lünsmann bin ich dafür dankbar, dass die eine oder andere Bestellung noch kurz vor Feierabend getätigt wurde.

Meinen Eltern bin ich zu allergrößtem Dank verpflichtet für die Unterstützung, die ich all die Jahre erhalten habe.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst wurde und weder in dieser, noch in ähnlicher Form zum Zwecke eines Promotions- oder Prüfungsverfahrens an anderer Stelle eingereicht wurde. Ich versichere, dass ich vorausgehend im Fach Ingenieurwissenschaften, noch in einem anderen Fach in einer Dissertation endgültig gescheitert bin.

Alle im Rahmen dieser Dissertation verwendeten Quellen und Hilfsmittel sowie alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen wurden an entsprechender Stelle als solche gekennzeichnet. Andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel wurden für die Erstellung dieser Arbeit nicht verwendet.

Diese Dissertation wurde unter wissenschaftlicher Betreuung von Herrn Prof. Dr. Markus Winterer in der Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik an der Fakultät für Ingenieurwissenschaften der Universität Duisburg-Essen verfasst.